

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR D'ÉTAT EN PHARMACIE

PAR

Michel BAILLY

Pharmacien des Hôpitaux de Paris
Licencié ès Sciences
Assistant à la Faculté de Pharmacie

1^{re} Thèse. — **Contribution à l'étude de la décomposition thermique des sulfures de dibenzyle.**

2^e Thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 avril 1961 devant la Commission d'Examen.

Jury { MM. MOREAU, Président
MALANGEAU, Professeur
H. RENAULT, Maître de Conférences



SEDES
PARIS

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE
DES SULFURES DE DIBENZYLE**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR D'ÉTAT EN PHARMACIE

PAR

Michel BAILLY

Pharmacien des Hôpitaux de Paris
Licencié ès Sciences
Assistant à la Faculté de Pharmacie

1^{re} Thèse. — Contribution à l'étude de la décomposition thermique des sulfures de dibenzyle.

2^e Thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 avril 1961 devant la Commission d'Examen.

Jury { MM. MOREAU, Président
MALANGEAU, Professeur
H. RENAULT, Maître de Conférences



SOCIÉTÉ D'ÉDITION D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
5, place de la Sorbonne - Paris (V°)



PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

ADMINISTRATION

MM. G. VALETTE, ✱, Q I. ...	<i>Doyen</i>
M.-M. JANOT, ✱, Q I. ...	<i>Assesseur</i>
G. CUVIER, ✱, Q I.	<i>Secrétaire général</i>
L. JEANDEL, Q I.	<i>Secrétaire général adjoint</i>
M ^{me} S. CERTAIN, Q I.	<i>Secrétaire</i>
M ^{me} M.-L. ESPINASSE, Q I. ...	<i>Secrétaire</i>

DOYEN HONORAIRE

M. René FABRE, C. ✱, Q C.	<i>Membre de l'Institut</i>
---------------------------	-----------------------------

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. René FABRE, C. ✱, Q C..	<i>Membre de l'Institut</i>
DELÉPINE, C. ✱, Q I. ...	<i>Membre de l'Institut</i>
LAUNOY, O. ✱, Q I.	
FLEURY, O. ✱, Q I.	
MASCRE, O. ✱, Q C.	
PICON, O. ✱, Q I.	
BEDEL, ✱, Q I.	

PROFESSEURS

MM. M.-M. JANOT, ✱, Q I. ...	Pharmacie galénique (T.).
G. VALETTE, ✱, Q I. ...	Pharmacodynamie (T.).
R. PARIS, ✱, Q I.	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale (T.).
M. GUILLOT, ✱, Q I.	Physique (T.).
J. GAUTIER, ✱, Q I.	Chimie organique (T.).
M ^{lle} S. LAMBIN, ✱, Q I.	Microbiologie (T.).
MM. Y. RAOUL, ✱, Q I.	Zoologie appliquée (T.).
J. COURTOIS, ✱, Q I. ...	Chimie biologique (T.).
L. DOMANGE, ✱, Q I. ...	Chimie minérale (T.).
P. CRETE, ✱, Q I.	Botanique (T.).
R. TRUHAUT, O. ✱, Q I..	Toxicologie et Hygiène industrielle (T.).
A. MORETTE, ✱, Q I. ...	Hydrologie (T.).
R. CAVIER, Q I.	Parasitologie (T.).
A. QUEVAUVILLER, Q I. ..	Hygiène (T.).
R. MOREAU, ✱, Q I.	Pharmacie chimique (T.).
J. GUY, Q I.	Mathématiques appliquées aux sciences physiques et biologiques (T.P.).
A. GERMAN, Q I.	Virologie et Sérologie (T.P.).
M. PIETTE, Q I.	Biologie sanguine (T.P.).
P. MALANGEAU, Q A.	Chimie analytique (T.).
M. GIRARD, Q I.	Chimie appliquée à l'expertise (T.).

MM. G. DILLEMANN	Législation, Déontologie et Histoire de la Pharmacie (T.).
G. DEYSSON, Q I.	Professeur sans chaire.
J. FLAHAUT	Professeur sans chaire.
A. LE HIR	Professeur sans chaire.
J. RENAULT, Q A.	Professeur sans chaire.

MAITRES DE CONFÉRENCES

MM. P. LARUELLE	Physique.
G. LE MOAN	Toxicologie.
P. ROSSIGNOL	Pharmacodynamie.
H. RENAULT, Q A.	Pharmacie chimique.
G. PAOLETTI	Radioisotopes. Applications à la Biologie et à la Pharmacie.
A. MANGEOT, Q A.	Chimie analytique.
P. DELAVEAU	Biologie végétale.
C. BOUDENE	Toxicologie et Hygiène industrielles.
A. DESVIGNES, Q A.	Microbiologie.
F. PERCHERON	Biochimie.
J. N. SAVEL	Sciences naturelles.
P. REYNAUD	Sciences physico-chimiques.
J. BORY	Sciences naturelles.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM. P. CORRIEZ, Q I.	Physique.
J. DUCHENNE	Microbiologie.
J. GARDENT	Chimie analytique. 1 ^{re} année.
P. GESTEAU, *, Q I. ...	Physique biologique.
J. HARISPE, Q I.	Chimie générale et pharmaceutique.
J. HENRY	Chimie (4 ^e année).
R. LELUC	Microbiologie.
M. LECLERC, Q , A.	Chimie biologique.
M. LEMONNIER	Chimie analytique (2 et 3 ^e années).
M ^{lle} S. LONGUEVALLE, Q I. ...	Service des examens de chimie.
MM. P. PELLERIN	Chimie analytique (2 ^e et 3 ^e années).
R. POTTIER, Q A.	Pharmacie galénique industrielle.
P. POUILLAIN	Hématologie.
M ^{me} M. ROBERT	Sérologie.
M ^{lle} A. ROLLEN, *, Q A.	Biologie végétale.
M. N.	Parasitologie.

INSTITUT DE PHARMACOTECHNIE ET DE PHARMACODYNAMIE

M. A. CAVE	Chef de travaux de Pharmacotechnie galénique.
M ^{lle} H. MORIN, Q A.	Chef de travaux de Pharmacodynamie.
M. ROBBA	Chef de travaux de Pharmacotechnie chimique.

BIBLIOTHÈQUE

M. GARNIER, *, Q I.	Conservateur, chargé de la Direction.
M ^{lle} LAVAUD, Q I.	Conservateur.
M ^{mes} DESGRIPPES, Q A.	Bibliothécaire.
KREHMER, Q A.	Bibliothécaire.

A Monsieur le professeur MOREAU,

mon patron d'hôpital pendant 10 ans, à qui
je dois le sujet de cette thèse et les bien-
veillants conseils qui m'ont été nécessaires
pour son exécution et sa rédaction.

A Monsieur le professeur MALANGEAU,

qui, bien que prévenu tardivement, a bien
voulu faire partie du jury. Je lui en suis
grandement reconnaissant.

A Monsieur H. RENAULT, Maître de Conférences,

qui a bien voulu faire partie du jury. J'ai
eu souvent recours à ses conseils et je
continuerai...

A mon Père, qui aurait bien voulu voir la fin de cette
thèse.

INTRODUCTION

Les sulfures organiques ont pour formule générale :



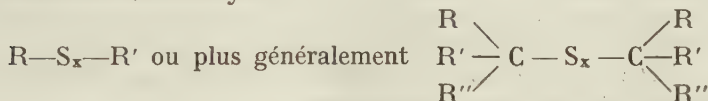
Les radicaux R et R' peuvent être différents ou identiques ; nous nous limiterons à ce dernier cas au cours de cet exposé. Il est alors possible d'en distinguer deux groupes :

1. Sulfures de diaryle :



Le soufre y est relié directement à des carbones faisant partie d'un cycle automatique. Ils peuvent être considérés comme dérivant des thiophénols $Ar-SH$.

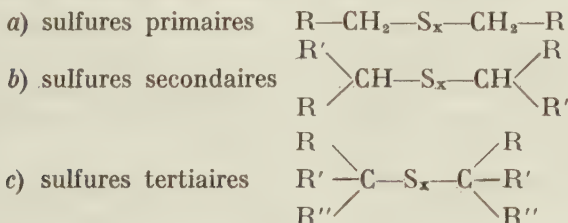
2. Sulfures de dialcoyle :



Dans ceux-ci, le soufre est relié à des atomes de carbone aliphatiques ; R, R', R'' peuvent être très variés : hydrogènes, alcoyles, aryles, radicaux hétérocycliques.

Entrent également dans ce groupe les sulfures dans lesquels les carbones reliés au soufre sont intégrés dans une chaîne cyclanique.

Par analogie avec les thiols, dont ils dérivent, ils peuvent être classés, selon la classe des carbones reliés au soufre, en :



Les plus courants sont les mono- et disulfures ($x = 1$ ou 2) mais un certain nombre de polysulfures ont été décrits ($x \leq 6$).

La décomposition thermique de ces sulfures organiques ne paraît pas avoir donné lieu à une étude d'ensemble conduite de façon systématique. D'assez nombreux mémoires, relatifs à des cas particuliers (généralement des têtes de séries), parviennent à des résultats fort disparates, ce qui rend difficile une interprétation générale.

Une remarque préliminaire est d'ailleurs indispensable : la stabilité thermique des sulfures est extrêmement variable suivant la nature des radicaux liés au soufre. Les uns sont décomposés dès 60° (disulfure de bis- α -phényl-éthyle) (1), d'autres, au contraire, résistent sans dommage à un chauffage sévère (sulfure de diéthyle (400°), monosulfure de diphenyle (450°) (2)).

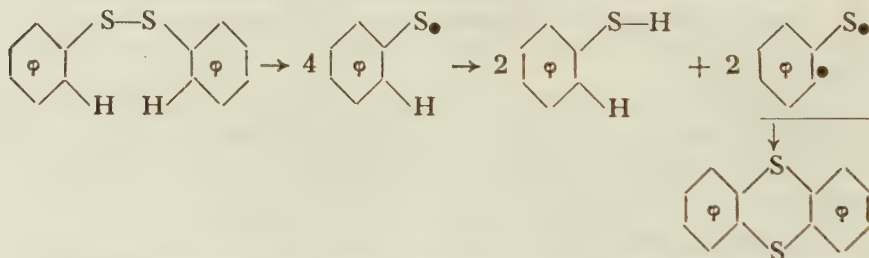
L'importance des réactions secondaires qui se développent à des températures trop élevées devient un facteur de complication tel qu'il devient impossible de déterminer ce qui revient à la réaction de décomposition proprement dite. Aussi ne retiendrons nous ici que les faits relatifs à des sulfures décomposables au-dessous de 300°.

Quels sont, dans ces limites, les résultats les plus marquants susceptibles d'être relevés dans la littérature chimique ?

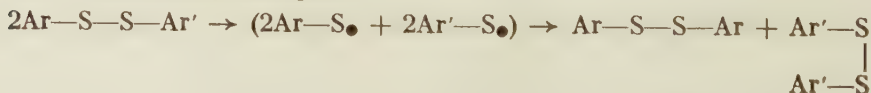
1. Sulfures de diaryle

Les conclusions les plus pertinentes dans cette série nous paraissent résulter des travaux de SCHONBERG et ses collaborateurs, relatifs à la décomposition thermique du disulfure de diphenyle (3, 4).

Par un chauffage de 6 heures à 270°, ce dernier donne du thiophénol et du thianthrène. Cette transformation serait le résultat d'une dissociation initiale du disulfure en deux radicaux libres phénylthiyle $\text{Ph-S}\cdot$. ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$), suivie d'une dismutation génératrice de thiophénol et de biradicaux dimérisables en thianthrène :



Cette interprétation a reçu une confirmation de la part de LEANDRI et TUNDO (5, 6) : les disulfures de diaryle dissymétriques, $\text{Ar—S}_x\text{—Ar}'$, par chauffage dans le dioxanne bouillant ($T \neq 170^\circ$), sont convertis en deux disulfures symétriques :



2. Sulfures de dialcoyle primaires

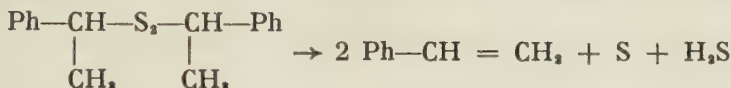
Parmi ceux-ci, seuls les mono- et disulfures de dibenzyle ont donné lieu à des recherches importantes : il est admis la formation initiale de stilbène, d'hydrogène sulfuré et, éventuellement, de soufre :



D'autres substances, isolables des produits de la pyrolyse, en proviennent par suite de réactions secondaires. Nous y reviendrons plus loin en détail.

3. Sulfures de dialcoyle secondaires

Plusieurs mémoires concernent des sulfures pouvant être ramenés à ce type. D'après BAUMANN et FROMM (7), le disulfure de bis(α phényl-éthyle) se décompose assez facilement en styrène, soufre et hydrogène sulfuré :



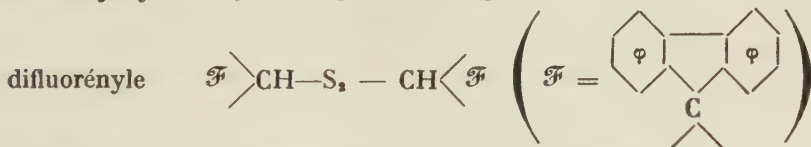
A côté de ces produits principaux sont isolables de l'éthyl-benzène et deux diphénylthiofènes (2,4 et 2,5) ; au début du chauffage se forme en outre un peu de thioacétophénone bleue.

Quant au monosulfure de bis(α phényl-éthyle), étudié par BERMEJO et HERRERA, il se scinde dès 60° en thioacétophénone, benzylmercaptan, hydrogène sulfuré et soufre (1).

Dans ces deux cas, aucune précision n'est donnée quant au mécanisme des réactions.

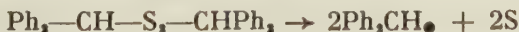
Un travail beaucoup plus important et précis a été consacré par BERGMANN et FUJISE (8) aux disulfures de :

dibenzhydryle $\text{Ph}_2\text{CH}-\text{S}_2-\text{CHPh}_2$,



bis(dibenzylméthyle) $(\text{PhCH}_2)_2\text{CH}-\text{S}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$.

Ces auteurs estiment que le phénomène initial est une scission en radicaux libres et soufre, par exemple :



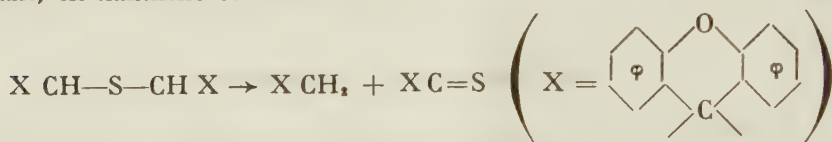
Les produits ultimes de la pyrolyse résultent de remaniements divers de ces radicaux libres non soufrés.

Plus récemment, MOREAU (9) a repris l'étude de la décomposition thermique du disulfure de dibenzhydryle : les premiers produits « saisissables » de la décomposition sont le diphénylméthane, la thiobenzophénone et le soufre :



La formation des divers corps isolés en fin de compte est expliquée par réaction entre ces produits initiaux.

Cela rejoint d'ailleurs une observation de SCHÖNBERG (10) signalant que le monosulfure de dixanthyle est scindé, déjà dans le benzène bouillant, en xanthène et xanthione :



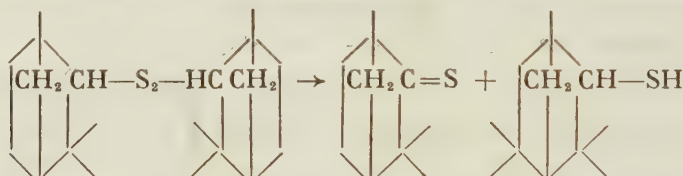
La pyrolyse des sulfures de la série cyclanique paraît suivre un autre processus conduisant à un mélange de thione et de thial correspondant :

Le disulfure de dibornyle est scindé par la chaleur en thiocamphre et thiobornéol (11, 12, 13) :



Le trisulfure de dibornyle fournit les mêmes corps avec, en plus, un atome de soufre (11, 12).

Le disulfure de difenchyle donne dans les mêmes conditions de la thiofenchone et le thiol correspondant (13) :



La disparité de ces résultats montre combien il serait vain à l'heure actuelle de vouloir tirer des conclusions d'ordre général quant à la décomposition thermique des sulfures organiques. Un tel point est pourtant plein d'intérêt pour une étude systématique de l'action du soufre sur les substances organiques, étude au cours de laquelle l'intervention de ces composés peut souvent être invoquée. C'est dans cet esprit que MOREAU s'est attaché à préciser le mécanisme de leur décomposition thermique et nous a proposé pour notre part d'examiner plus particulièrement les faits expérimentaux observables dans le cas des sulfures de la série benzylque.

Au cours de cet exposé, nous utiliserons un certain nombre d'appellations très courantes pour certains corps au lieu des dénominations officielles :

R—S—R	monosulfure de dialcoyle	pour alcoylthioalcane
R—S _x —R	polysulfure de dialcoyle	» alcoylpolythio-alcane

$\text{PhCH}=\text{CH Ph}$	stilbène	»	diphényl-1,2 éthylène
$\text{PhCH}_2-\text{CH}_2\text{Ph}$	bibenzyle	»	diphényl-1,2 éthane
$ \begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{Ph} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} $	thionessal	»	tétraphénylthiofène
PhCH_2-	benzyle	»	phénylméthyle
$\text{Ph}_2\text{CH}-$	benzhydryle	»	diphénylméthyle
PhCH_2SH	benzylmercaptan	»	toluènethiol

CHAPITRE PREMIER

MATIÈRES PREMIÈRES

Ce sont les sulfures de la série benzylique, représentés par la formule générale :



(avec x variant de 1 à 6).

A. — DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES

Quelques représentants de cette série ont été décrits. A l'exception des sulfures de dibenzyle, préparés par des voies assez diverses, il s'agit surtout de disulfures, obtenus par action d'une solution alcoolique de sulfure d'ammonium sur des aldéhydes aromatiques (14).

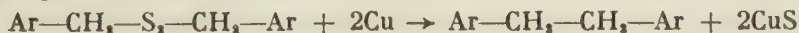
Leur décomposition thermique a été étudiée :

1. par chauffage du sulfure seul :

a) mono- et disulfures de dibenzyle (voir plus loin),

b) disulfure de bis-(méthylènedioxy-3,4-benzyle) qui « fournit probablement » le bis-(méthylènedioxy)-3,4,3',4'-stilbène (31) ;

2. surtout par chauffage en présence d'un métal pulvérulent (cuivre, fer), la plupart du temps sans solvant, parfois au sein du xylène, du toluène ou de l'alcool bouillants. Dans ces conditions, appliquées surtout aux disulfures préparés par MANCHOT et ZAHN (14), est observée une simple désulfuration conduisant à la formation du diaryl-1,2-éthane correspondant :



B. — PROCÉDÉS DE PRÉPARATION

a) *Monosulfures*

Le procédé le plus pratique utilise l'action d'un chlorure de benzyle sur le monosulfure de sodium :



La réaction est effectuée en milieu alcoolique et les rendements ne sont bons que si l'alcool est d'un titre suffisamment élevé. A ce point de

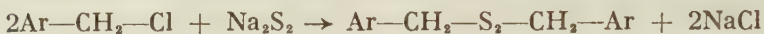
vue, l'emploi du monosulfure de sodium commercial, cristallisé avec 9 molécules d'eau (c'est-à-dire plus des 2/3 de son poids) entraîne une dilution aqueuse gênante. Un artifice nous a permis d'éviter cet écueil :

— de l'alcool à 95° est chauffé à l'ébullition avec un poids égal de sulfure de sodium cristallisé. Le mélange se sépare en deux couches, dont la supérieure est une solution alcoolique saturée de sulfure, la majeure partie de l'eau demeurant dans la couche inférieure. La solution est utilisée après détermination iodométrique de sa teneur en monosulfure de sodium.

b) Disulfures

Plusieurs procédés sont utilisables :

1. Action d'un chlorure de benzyle sur du disulfure de sodium :



Le disulfure nécessaire est obtenu en dissolvant dans une solution alcoolique titrée de monosulfure la quantité théorique de soufre.

Les rendements sont généralement bons mais le disulfure obtenu est souillé par de petites quantités de mono- et polysulfures difficiles à éliminer complètement.

2. Déshydrogénation d'un thiol au moyen d'un oxydant :

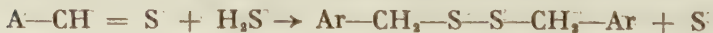


Le disulfure obtenu est très pur, à condition toutefois que l'oxydant utilisé ne soit pas trop énergique (formation de sulfoxydes et même de sulfones). L'oxygène atmosphérique en milieu alcalin est utilisable mais nous préférons l'iode qui réagit beaucoup plus rapidement.

Les rendements sont excellents, souvent voisins de la théorie.

3. Action du sulfure d'ammonium sur un aldéhyde aromatique selon MANCHOT et ZAHN (14).

La réaction, assez complexe, conduit au disulfure par l'intermédiaire d'un thial :



Le principal intérêt de cette méthode réside dans la facilité d'accès de la matière première, un aldéhyde aromatique, bien souvent plus facile à préparer que le chlorure de benzyle correspondant. Si elle est mise en œuvre dans des conditions bien étudiées, elle conduit à des rendements honorables.

Ses inconvénients sont sa lenteur (quelques jours à quelques semaines) et la nécessité de préciser les conditions opératoires optimales pour chaque cas particulier.

Parfois, il se forme un composé à point de fusion nettement plus élevé que celui du disulfure et qui serait, d'après MANCHOT et ZAHN, un « sulfhydrate de disulfure » ($\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{S}_3-\text{CH}_2-\text{Ar}$, H_2S).

D'après ces auteurs, sa formation serait due à l'emploi d'une solution trop riche en hydrogène sulfuré. Pour notre part, nous n'avons observé qu'une fois cette réaction secondaire, à l'occasion du disulfure de bis-(méthylènedioxy-3,4-benzyle). Nous avons réduit ce composé en thiol, qui nous a conduit au disulfure par oxydation par l'iode.

c) Trisulfures

Trois procédés sont indiqués dans la littérature pour préparer le trisulfure de dibenzyle :

1. action du soufre sur le dérivé cuprique du benzylmercaptan (15) ;
2. action d'un mélange d'anhydride sulfureux et d'acide chlorhydrique gazeux sur le benzylmercaptan (16) ;
3. action du protochlorure de soufre sur le benzylmercaptan en solution dans de l'éther de pétrole ou du benzène (15).

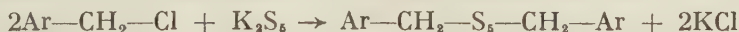
En fait, ces trois procédés conduisent à des produits dont la purification est difficile. Concurremment au trisulfure se forment en effet du disulfure et une petite quantité d'hexasulfure dont les propriétés physiques sont assez voisines ; de plus, du soufre libéré vient encore compliquer la séparation.

d) Tétrasulfures

En solution dans le tétrachlorure de carbone, la réaction du protochlorure de soufre sur le benzylmercaptan conduit à un tétrasulfure, contrairement à ce qui se passe en solution benzénique (16, 17).

e) Pentasulfures

Le pentasulfure de dibenzyle a été obtenu par action du chlorure de benzyle sur du pentasulfure de potassium anhydre (18) :



f) Hexasulfures

L'hexasulfure de dibenzyle se forme en petite quantité, à côté du trisulfure, par action du protochlorure de soufre sur le benzylmercaptan en solution benzénique (15).

Nous n'avons pas réussi à en obtenir dans un état de pureté analytiquement contrôlée.

CONCLUSION

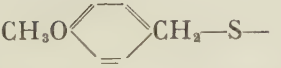
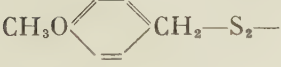
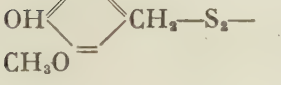
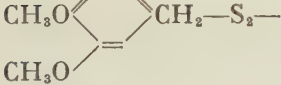
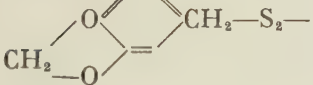
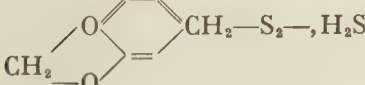
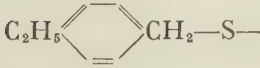
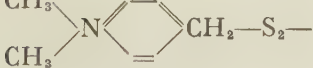
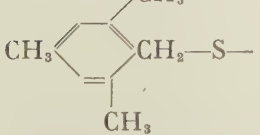
L'application de ces diverses techniques nous a permis de préparer un certain nombre de sulfures de la série benzylique, la plupart déjà connus et quelques-uns non encore décrits.

Le tableau I groupe les principaux résultats que nous avons obtenus. Les produits nouveaux y sont indiqués par un astérisque.

TABLEAU I

Préparation des sulfures $Ar-CH_2-S_x-CH_2-Ar$

$Ar-CH_2-S_x-$	Pro- cédé	Rendem (en % de la théorie)	Forme crist.	P.F.	Réf.
 CH_2-S-	<i>a</i>	80-90 %	lamelles	49°	(21)
 CH_2-S_2-	<i>b</i> 1 <i>b</i> 2	75-85 % 98 %	lamelles	71°	(21)
 CH_2-S_3-	<i>c</i> 1,2,3	20 %	lamelles	49°	(15)
 CH_2-S_4-	<i>d</i>	48 %	lamelles	54°	(16, 17)
 CH_2-S_5-	<i>e</i>	40 %	huile		(18)
 CH_3-CH_2-S-	<i>a</i>	85 %	cristaux	76°	(48)
 $CH_3-CH_2-S_2-$	<i>b</i> 1	78 %	cristaux	43°	(19)
 $Cl-CH_2-S-$	<i>a</i>	91 %	cristaux	42°	(50)
 $Cl-CH_2-S_2-$	<i>b</i> 1	54 %	tablettes	59°	(50)
 $CH-CH_2-S_2-$	<i>b</i> 3	30 %	paillet.	103°	(14)
 $OH-CH_2-S_2-$	<i>b</i> 3			impur	*
 $OH-CH_2-S_2-$	<i>b</i> 3	42 %	paillet.	170°	*

Ar—CH ₂ —S _x —	Pro- cédé	Rendem (en % de la théorie)	Forme cris.	P.F.	Réfé.
	<i>a</i>	58 %	aiguilles	54°	*
	<i>b</i> 2	54 %	tablettes	101°	(14) <i>b</i> 3
	<i>d</i>	30 %	huile paillet. ou		*
	<i>b</i> 3	51 %	aiguilles ou aplaties	129°	(14)
	<i>b</i> 3	48 %	aiguilles cotonn.	83°	*
	<i>b</i> 2	95 %	aiguilles	70°	(14)
	<i>b</i> 3	53 %	cristaux	113°	(14)
	<i>a</i>	60 %	tablettes	56°	*
	<i>b</i> 3	10 %	aiguilles	87°	(14)
	<i>a</i>	72 %	aiguilles	145°	*

PARTIE EXPÉRIMENTALE

a) Monosulfures

Préparation de la solution alcoolique de monosulfure de sodium.

200 g de monosulfure de sodium cristallisé à 9 H₂O sont introduits dans un ballon de 1 litre surmonté d'un réfrigérant avec 250 ml d'alcool absolu. Le mélange est porté à l'ébullition pendant 5 minutes, puis la couche supérieure alcoolique est décantée, encore chaude.

La solution alcoolique de monosulfure de sodium est alors titrée par iodométrie directe : 1 ml de solution contient environ 78 mg de monosulfure de sodium anhydre, soit 0,001 molécule.

Monosulfure de dibenzyle.

A 50 ml de solution chaude de monosulfure de sodium (0,05 mol.) sont ajoutés 11,4 g de chlorure de benzyle fraîchement distillé (= 0,09 mol., soit un déficit de 10 % par rapport à la théorie), par petites fractions limitées par la réaction violente qui se développe. Lorsqu'elle est calmée, elle est parachevée par chauffage de une demi-heure au bain-marie bouillant.

A la solution alcoolique refroidie sont ajoutés 50 ml d'eau distillée, lentement et avec agitation. Il se forme un précipité cristallin, qui est séparé par filtration sous vide et lavé à plusieurs reprises à l'eau distillée. Le produit obtenu est cristallisé plusieurs fois dans l'alcool à 95°, jusqu'à point de fusion constant.

Tablettes incolores, F = 49°. $p = 17$ g.

Rendement = 88 % (par rapport au chlorure de benzyle).

Monosulfure de bis-(méthyl-4 benzyle).

Préparé de façon analogue à partir de 11,9 g de *p*-chlorométhyltoluène (obtenu par chlorométhylation du toluène) et 50 ml de solution de monosulfure de sodium.

Cristaux incolores F = 76°. $p = 9,3$ g.

Rendement par rapport au chlorure : 85 %.

Monosulfure de bis-(chloro-4-benzyle).

Préparé à partir de 14,5 g de chlorure de chloro-4-benzyle et de 50 ml de solution de monosulfure de sodium.

Cristaux incolores F = 42°. $p = 11,5$ g.

Rendement = 91 % (chlorure).

Monosulfure de bis-(méthoxy-4-benzyle).

Préparé à partir de 14 g de chlorure de méthoxy-4-benzyle (fraîchement préparé par action du pentachlorure de phosphore sur l'alcool correspondant) et 50 ml de solution de monosulfure de sodium.

Aiguilles incolores (restées 6 mois à l'état de surfusion).

F = 54°. $p = 7,1$ g. Rendement = 58 % (à partir de l'alcool).

Monosulfure de bis-(éthyl-4-benzyle).

Préparé à partir de 7 g de chlorure d'éthyl-4-benzyle (obtenu par chlorométhylation de l'éthylbenzène) et 25 ml de solution de monosulfure de sodium.

Tablettes incolores. F = 56°. $p = 3,9$ g.

Rendement = 60 % (chlorure).

Monosulfure de bis-(triméthyl-2,4,6-benzyle).

Préparé à partir de 8,4 g de chlorure de triméthyl-2,4,6-benzyle (obtenu par chlorométhylation du triméthyl-1,3,5-benzène) et 25 ml de solution de monosulfure de sodium.

Fines aiguilles incolores. F = 145°. $p = 4,2$ g.

Rendement = 72 % (chlorure).

b) *Disulfures*

(Méthode b 1)

Disulfure de dibenzyle.

A 50 ml de solution alcoolique de monosulfure de sodium (= 0,05 mol.) sont ajoutés 1,60 g = 0,05 atomes-g de soufre sublimé. Après dissolution complète du soufre, 11,4 g de chlorure de benzyle (0,09 mol.) sont ajoutés et l'ensemble est porté pendant 30 minutes au bain-marie bouillant.

Après refroidissement, l'addition de 50 ml d'eau distillée provoque la séparation du disulfure de dibenzyle qui cristallise. Il est purifié par deux cristallisations dans une quantité d'alcool à 95° juste suffisante pour le dissoudre à l'ébullition.

Sont ainsi obtenus 9,1 g de tablettes incolores. F = 71°.

Rendement = 82 % (par rapport au chlorure).

Disulfure de bis-(méthyl-4-benzyle).

Préparé de façon analogue par réaction de 11,9 g de *p*-chlorométhyl-toluène et 50 ml de solution de disulfure de sodium.

Cristaux allongés, incolores. F = 43°. $p = 9,6$ g.

Rendement = 78 % (chlorure).

Disulfure de bis-(chloro-4-benzyle).

Préparé à partir de 7,25 g de chlorure de chloro-4-benzyle et 25 ml de solution de disulfure de sodium.

Tablettes incolores. $F = 59^{\circ}$. $p = 3,8$ g.
Rendement = 54 % (chlorure).

Disulfure de bis-(méthoxy-4-benzyle).

Préparé à partir du chlorure de méthoxy-4-benzyle obtenu par action de la quantité calculée de pentachlorure de phosphore sur 11 g d'alcool méthoxy-4 benzylique (0,09 mol.) et de 50 ml de solution de disulfure de sodium.

Cristaux aplatis incolores. $F = 101^{\circ}$. $p = 6,65$ g.
Rendement = 54 % (alcool).

(Méthode b 2)

Benzylmercaptan $Ph-CH_2-SH$.

Préparé à partir du chlorure de benzyle (67 g = 0,53 mol.) que l'on chauffe, en agitant énergiquement, avec une solution de thiourée (38 g = 0,5 mol.) dans 25 ml d'eau distillée, pendant 2 heures. On ajoute ensuite 30 g de soude caustique dissoute dans 300 ml d'eau et porte à l'ébullition à reflux pendant 2 heures. Après refroidissement on acidifie par addition d'acide chlorhydrique concentré. L'échauffement du mélange est tempéré par de la glace. La phase supérieure est décantée puis le thiol restant est extrait à l'éther.

Le thiol est purifié par distillation sous vide ($E_{28} = 94^{\circ}$).

Liquide réfringent incolore, d'odeur repoussante et tenace. $p = 48$ g.
Rendement = 73 % (à partir du chlorure).

Disulfure de dibenzyle.

124 g (1 mol.) de benzylmercaptan sont dissous dans une solution de 40 g (1 mol.) de soude caustique dans 250 ml d'eau distillée. On y ajoute, en agitant, une solution aqueuse iodo-iodurée aussi concentrée que possible en iode, jusqu'à légère coloration persistante, que l'on fait disparaître ensuite par addition d'une solution de thiosulfate de sodium. Le précipité cristallin est séparé et lavé soigneusement.

Après deux cristallisations dans l'alcool à 95° , on obtient des cristaux lamellaires incolores. $F = 71^{\circ}$. $p = 119$ g.

Rendement = 98 % (à partir du thiol).

Disulfure de bis-(méthylène-dioxy-3,4-benzyle).

Il est préparé de façon analogue à partir de 8,4 g de méthylène dioxy-3,4 benzylmercaptan (obtenu en réduisant le « sulphydrate de disulfure » par le zinc en milieu acétique).

Aiguilles incolores. $F = 70^{\circ}$. $p = 7,9$ g.

Rendement : 95 %.

(Méthode b 3)

Solution de sulfure d'ammonium.

De l'alcool absolu est saturé à froid par un courant de gaz ammoniac sec, ce qui demande environ 75 g d'ammoniac par litre d'alcool. La moitié de cette solution est alors saturée par un courant d'hydrogène sulfuré sec, jusqu'à apparition d'un précipité persistant après agitation.

A cette solution de sulfure acide d'ammonium est ajoutée la seconde moitié de la solution ammoniacale. On obtient ainsi une solution alcoolique de sulfure neutre d'ammonium qui, après détermination de son titre, est utilisée telle quelle.

Disulfure de bis-(méthoxy-2-benzyle).

A 500 ml de solution alcoolique de sulfure d'ammonium (4,1 mol. de sulfure) contenus dans un flacon de verre épais bouchant au caoutchouc, on ajoute 27,2 g (0,2 mol.) d'aldéhyde méthoxy-2 benzoïque fraîchement distillé. Le flacon est placé sur une secoueuse, dans un lieu obscur et frais. Après quelques minutes, le liquide se trouble puis prend une coloration brun rouge. Après 6 heures, le précipité s'est rassemblé sous forme d'une masse résineuse. Cette masse se redissout progressivement et, au bout de 6 jours, il ne reste qu'une phase liquide.

Par refroidissement dans un mélange glace-sel (environ -10°), de longues aiguilles apparaissent lentement.

Après séparation, le liquide froid est additionné d'eau distillée jusqu'à apparition d'un louche persistant, et remplacé dans le mélange réfrigérant. Les cristaux formés sont séparés et l'opération reprise sur le liquide restant, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Les diverses fractions solides ainsi isolées sont recristallisées dans la quantité minimum d'alcool à 95° jusqu'à obtention de cristaux à point de fusion constant. La masse moléculaire est mesurée par cryoscopie dans le benzène (trouvé : 310, théorique : 306).

Aiguilles épaisses, incolores. $F = 76^{\circ}$. $p = 14,7$ g.

Rendement = 48 % (par rapport à l'aldéhyde).

A quelques exceptions près, nous avons suivi ce protocole opératoire.

Disulfure de bis-(hydroxy-2-benzyle).

A 24,4 g (0,2 mol.) d'aldéhyde salicylique pur, sont ajoutés 500 ml de solution de sulfure d'ammonium. Après 15 jours, la solution est précipitée à froid, par fractions, par une solution normale d'acide acétique.

Paillettes incolores. $F = 103^{\circ}$. $p = 8,3$ g.

Rendement : 30 %.

Disulfure de bis-(hydroxy-3-benzyle).

24,4 g d'hydroxy-3-benzaldéhyde sont traités de la même façon pendant des temps allant de 2 jours à 3 mois.

On obtient ainsi un mélange pâteux, que nous n'avons pas pu purifier par emploi de solvants.

Disulfure de bis-(hydroxy-4-benzyle).

24,4 g d'hydroxy-4-benzaldéhyde conduisent en 7 jours à $p = 11,7$ g de paillettes incolores, $F = 170^\circ$.

Rendement = 42 %.

Disulfure de bis-(hydroxy-4-méthoxy-3-benzyle).

Obtenu à partir de 30,4 g de vanilline et 500 ml de solution de sulfure d'ammonium. L'agitation est poursuivie pendant 2 jours.

Paillettes ou aiguilles aplaties, incolores. $F = 129^\circ$. $p = 17,2$ g.

Rendement = 51 %.

Disulfure de bis-(diméthoxy-3-4-benzyle).

33,6 g d'aldéhyde véricatrique traités dans les mêmes conditions pendant 36 jours conduisent à $p = 17,6$ g de fines aiguilles cotonneuses. $F = 83^\circ$. Rendement = 48 %. M (cryoscopie) = 375 (théorique : 366).

« *Sulphhydrate de disulfure de bis-(méthylènedioxy-3,4-benzyle)* ».

Il est obtenu à partir de 30 g de pipéronal (aldéhyde méthylènedioxy-3,4 benzoïque) et 500 ml de solution de sulfure d'ammonium. Après purification, on obtient 19,7 g de « sulphydrate » (rendement = 53 %). $F = 113^\circ$ et de petites quantités de disulfure $F = 70^\circ$.

L'utilisation d'une solution moins riche en hydrogène sulfuré nous a conduit à des résultats voisins.

Disulfure de bis-(diméthylamino-4-benzyle).

On part de 29,8 g de paradiméthylaminobenzaldéhyde et de 500 ml de solution de sulfure d'ammonium. L'agitation est poursuivie pendant 4 jours. On obtient $p = 3,3$ g de produit pur ($F = 87^\circ$). Fines aiguilles jaune pâle, se colorant en brun à la longue à la lumière.

Rendement : 10 %.

REMARQUE. — Nous avons essayé d'appliquer cette méthode de préparation à l'aldéhyde diméthoxy-2,5 benzoïque. Nous l'avons récupéré inchangé, même après un contact de 2 ans avec la solution alcoolique de sulfure d'ammonium.

c) *Trisulfures*

Trisulfure de dibenzyle.

1. 12,4 g (0,1 mol.) de benzylmercaptan sont dissous dans 100 ml de solution normale de soude. On y ajoute 50 ml de solution moléculaire de sulfate de cuivre. Il se forme un précipité noirâtre, qui est lavé et

séché. Le précipité (benzylmercaptide de cuivre) est chauffé 12 heures avec 4,8 g de soufre sublimé (0,15 atome g) et 50 ml de benzène anhydre, à l'ébullition. La solution résultante, débarrassée du sulfure de cuivre, est évaporée. Le résidu est repris trois fois par 5 ml d'alcool à 95° puis dissous dans 50 ml d'un mélange à parties égales d'acétate d'éthyle et d'alcool d'où le trisulfure précipite par refroidissement à — 15°.

Lamelles incolores. $F = 49^{\circ}$. $p = 2,8$ g.

Rendement = 20 % (par rapport au thiol). M (cryoscopie) : 274 (théorique 278).

2. 12,4 g de benzylmercaptan sont dissous dans sept fois leur volume d'acide acétique cristallisable (83 ml). On y fait barboter, pendant 8 jours, un courant de gaz chlorhydrique sec et d'anhydride sulfureux sec. Il se sépare une masse pâteuse, n'ayant plus d'odeur de thiol, qui est soumise à un entraînement par la vapeur d'eau. Le résidu est dissous dans 50 ml d'un mélange à parties égales d'acétate d'éthyle et alcool à 95° et précipité en plusieurs fractions par additions ménagées d'eau. Les premières fractions sont soumises de nouveau à ce traitement. La partie la moins soluble est constituée par le trisulfure. On obtient ainsi 2,85 g du même composé que précédemment.

3. 12,4 g de benzylmercaptan pur sont dissous dans 100 ml d'éther de pétrole. On ajoute à la solution résultante 7 g de protochlorure de soufre fraîchement distillé et dissous dans 50 ml d'éther de pétrole. Cette addition se fait par petites fractions, la réaction produite étant fortement exothermique. L'éther de pétrole étant évaporé, le résidu est traité comme précédemment. On obtient 2,8 g de trisulfure (rendement = 20 %).

d) *Tétrasulfures*

Tétrasulfure de dibenzyle.

La préparation est conduite comme pour le trisulfure (3), mais l'éther de pétrole est remplacé par un volume égal de tétrachlorure de carbone.

On obtient 7,45 g de tétrasulfure sous forme de lamelles incolores. $F = 54^{\circ}$. M = 321 (théorique : 310).

Rendement = 48 %.

Tétrasulfure de bis-(méthoxy-4-benzyle).

Il est obtenu dans les mêmes conditions, à partir de 15,4 g de méthoxy-4-benzylmercaptan.

C'est une huile jaune pâle. M = 362 (théorique : 370). $p = 5,5$ g.

Rendement = 30 %.

e) *Pentasulfure*

Pentasulfure de dibenzyle.

Préparé à partir de 12,6 g de chlorure de benzyle dissous dans 50 ml d'éther anhydre que l'on ajoute lentement à 12 g (0,05 mol.) de penta-

sulfure de potassium sec (obtenu par action du soufre sur le potassium) dans 100 ml d'éther anhydre. L'éther est évaporé au bain-marie. Le résidu est épuisé trois fois par 10 ml d'alcool chaud. Il reste une huile jaune pâle. $M = 328$ (théorique : 342). $p = 7,8$ g.

Rendement = 40 %.

f) *Hexasulfure*

L'hexasulfure de dibenzyle se forme en même temps que le trisulfure par action du protochlorure de soufre sur le benzylmercaptan en solution dans l'éther de pétrole. Nous avons séparé au cours de cette préparation une huile jaune, peu soluble dans l'alcool. Mais la masse moléculaire mesurée par cryoscopie dans le benzène montre qu'il ne s'agit pas de l'hexasulfure pur (trouvé 312, théorie 374).

CHAPITRE II

ÉTUDE QUALITATIVE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU MONOSULFURE DE DIBENZYLE

A. — DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES

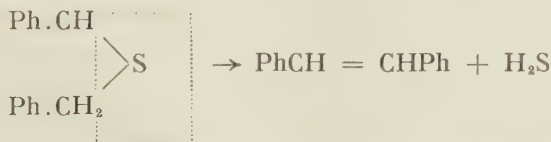
Seuls, le mono- et le disulfure de dibenzyle ont été étudiés au point de vue de leur décomposition thermique en l'absence de tout réactif.

Tous les auteurs obtiennent des résultats comparables avec les deux produits, à une seule différence près : la libération de soufre élémentaire au cours de la pyrolyse du disulfure.

Au cours de ce chapitre, nous ne retiendrons que le cas du monosulfure.

a) *Revue d'ensemble*

La décomposition thermique du monosulfure de dibenzyle est classiquement citée comme « mode de formation » du stilbène ; un traité de chimie organique (19) en donne le schéma suivant :



Ce point de vue simplifié résulte d'assez nombreux travaux que nous allons résumer.

Par « distillation sèche » du sulfure de dibenzyle dans des conditions assez variables et pas toujours bien précisées, divers auteurs ont obtenu un certain nombre de produits :

1. soufrés : hydrogène sulfuré, sulfure de carbone, benzylmercaptan, tétraphénylthiofène (thionessal), « tolallylsulfure » ;
2. non soufrés : toluène, stilbène, bibenzyle, tétraphényl-1,2,3,4-butane.

L'étude détaillée de tous ces travaux serait fastidieuse : le tableau suivant en résume les faits essentiels.

TABLEAU II

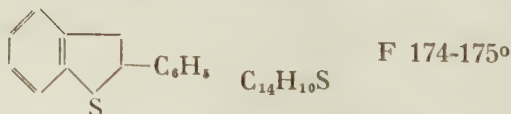
Auteurs	Produits soufrés						Produits non soufrés			
	H ₂ S	S	CS ₂	Ph-CH ₂ SH	Thionessal	Tolallylsulfure	Toluène	Bibenzyle	Stilbène	Tétraphénylbutane
MARCKER (21) feu nu	+			+	+	+	+		+	
				(odeur)	C ₂₆ H ₁₈ S F 180°	F 143°- 145°				
FLEISCHER (22)	+			+	+	+	+		+	
						F 165°				
LAURENT (23)	+		+		+	+			+	
DORN (24)	+				+	+			+	
						F 143°- 145°				
FORST (25) feu nu	+			+	+	+	+	+	+	
						F 172°- 173°				
FROMM et ACHERT (26) bain d'huile	+				+		+		+	+
										F 255°

L'examen de ce tableau appelle quelques remarques :

1. Certains produits ont été constamment retrouvés par presque tous les auteurs : toluène, stilbène, thionessal, hydrogène sulfuré.

2. Le « tolallylsulfure » est trouvé par tous, sauf FROMM et ACHERT qui l'ont considéré comme un mélange de stilbène et de thionessal, ce que pouvait laisser prévoir la variabilité des points de fusion indiqués.

Cependant HORTON (20) beaucoup plus récemment en a repris l'étude et l'a identifié au phényl-2-thionaphtène (phényl-2-benzo(b)-thiophène) :



Nous reviendrons ultérieurement sur ce sujet.

3. Certaines substances telles que le sulfure de carbone, le bibenzyle ou le benzylmercaptan ne sont mentionnées que par quelques auteurs. Il est possible que leur présence soit attribuable à des impuretés de la

matière première utilisée, qui laissait parfois à désirer (FORST (25) trouve parmi les produits de la décomposition 7 % de chlorure de benzyle !).

Le travail qui paraît le plus digne d'intérêt est sans contredit celui de FROMM et ACHERT (26) et c'est lui que nous avons pris comme base de départ.

Il nous paraît utile d'en rappeler le mode opératoire tel qu'il est décrit dans le mémoire.

b) Les expériences de Fromm et Achert

Le monosulfure de dibenzyle est disposé dans une cornue chauffée au bain d'huile. A 185° se produit un dégagement d'hydrogène sulfuré et, à 262°, commence à distiller un liquide. Le chauffage est continué tant qu'il passe quelque chose et est arrêté dès que la distillation cesse.

Le distillat, soumis à un entraînement par la vapeur d'eau, est séparé en deux portions : l'une liquide, entraînée, constituée par du *toluène* ; l'autre cristallisée, non entraînable.

Cette dernière est réunie au résidu demeuré dans la cornue.

L'ensemble solide est alors épuisé méthodiquement par de petites quantités d'alcool bouillant, puis d'acétone bouillante, ce qui permet la séparation de :

1. portions assez solubles, constituées par du *stilbène* ($F = 124^\circ$) ;
 2. portions moins solubles, constituées par du *thionessal* ($F = 184^\circ$) ;
 3. fractions intermédiaires de $PF = 145^\circ, 165^\circ, 172^\circ$; traitées de nouveau par épuisement systématique, elles peuvent être réduites en *stilbène* et *thionessal* ;
 4. une petite quantité d'une substance très peu soluble ($F = 255^\circ$) qui est considérée comme étant du tétraphényl-1,2,3,4-butane.
- Aucun rendement n'est indiqué.

B. — TRAVAUX PERSONNELS

Devant l'hétérogénéité des résultats qualitatifs obtenus par les différents auteurs qui ont procédé à la décomposition thermique du monosulfure de dibenzyle, il nous a paru indispensable de reprendre cette étude en détail.

La décomposition du monosulfure, soumis à un chauffage progressif, se manifeste par un certain nombre de phénomènes :

1. vers 200°, apparition d'une coloration *rose* qui s'intensifie lentement, passant au rouge, puis au brun ;
2. dès que la coloration atteint une certaine intensité, brusque ébullition, traduisant la formation d'un liquide incolore qui distille et est identifié à du *toluène* ;
3. simultanément à la distillation du *toluène*, un dégagement d'*hydrogène sulfuré*, d'abord assez discret, puis s'intensifiant à mesure du chauffage et persistant jusqu'à la fin de celui-ci ;

4. dégagement d'une odeur nauséabonde, distincte de celle de l'hydrogène sulfuré, et qui rappelle celle du benzylmercaptan.

Ces quatre faits, sensiblement contemporains, mettent en évidence deux produits de la décomposition : hydrogène sulfuré et toluène, qui apparaissent ainsi comme formés dès le début de la pyrolyse.

Si la distillation est poursuivie à température plus élevée, il ne passe plus de toluène mais un liquide moins fluide, qui se solidifie rapidement et est identifié à du stilbène.

Le résidu de distillation, fractionné, est constitué par un mélange de stilbène, thionessal, soufre et goudrons dont la formation, assez abondante, est gênante pour l'isolement et la caractérisation des autres constituants.

D'une façon inconstante est également isolable du mélange une petite quantité de tétraphényl-1,2,3,4-butane.

L'odeur nauséabonde du sulfure décomposé nous a fait soupçonner la formation de benzylmercaptan, d'ailleurs déjà signalé par quelques auteurs. Une recherche plus précise a confirmé sa présence, mais assez irrégulière, et, en tout cas, toujours en faible quantité.

La coloration rose du mélange de décomposition nous a orienté également à rechercher le thiobenzaldéhyde, mais nous n'avons pu réussir à le mettre en évidence.

Cette première série d'expériences nous apporte avec certitude la preuve de la présence, parmi les produits de décomposition du mono-sulfure de dibenzyle, des composés suivants :

	hydrogène sulfuré,
	toluène,
	stilbène,
	thionessal,
	soufre,
	benzylmercaptan,
	tétraphényl-1,2,3,4-butane.

Mais il s'agit là d'une pyrolyse assez brutale, puisque réalisée par un chauffage rapide, l'ensemble durant de 4 à 5 minutes, à une température qui passe de 200° à 320°.

Nous avons donc recherché quelle allure revêt la pyrolyse lorsqu'elle est effectuée à température fixe.

L'ensemble des phénomènes observés à diverses températures reste tout à fait comparable, les produits qui se forment étant exactement les mêmes que dans les essais décrits ci-dessus.

La seule différence notable est la vitesse de la décomposition :

- à 200°, elle ne paraît complète qu'au bout de 5 heures ;
- à 300°, elle ne demande que quelques minutes.

Au cours de ces différents essais, conduits surtout dans un but qualitatif, nous avons cependant réuni quelques données quantitatives qui, bien que très approximatives, ont une certaine valeur d'orientation.

En moyenne, à partir de 0,02 mol. de sulfure (4,28 g), les quantités des divers composés formés sont :

toluène	1,1 à 1,2 g
stilbène	1,2 à 1,7 g
thionessal	0,15 à 0,7 g
benzylmercaptan	} traces inconstantes
soufre	
tétraphénylbutane	

Ces résultats sont plus significatifs s'ils sont exprimés en molécules pour 100 molécules de sulfure décomposées :

toluène	60 à 65,
stilbène	33 à 47,
thionessal	2 à 9

Les produits principaux de la pyrolyse sont incontestablement le toluène et le stilbène, c'est-à-dire des corps non soufrés.

Quant au soufre, il se retrouve surtout sous forme de thionessal et d'hydrogène sulfuré.

Une dernière observation, d'ordre semi-quantitatif, mérite d'être rapportée. Elle a trait à l'influence de l'intensité et de la durée du chauffage sur les résultats obtenus : en première approximation, une augmentation de l'un ou l'autre de ces facteurs entraîne un rendement en :

toluène	: légèrement plus élevé,
stilbène	: de moins en moins élevé,
soufre	: » » »
thionessal	: de plus en plus élevé
hydrogène sulfuré :	» » »

Ceci demande, bien entendu, à être vérifié de façon beaucoup plus précise.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

4,28 g (0,02 mol.) de monosulfure de dibenzyle ($F = 49^{\circ}$) sont chauffés au bain métallique dans un petit ballon à tubulure latérale assez longue. Le col du ballon est obturé par un bouchon traversé par un thermomètre dont le réservoir plonge dans le contenu du ballon. Le tube à dégagement est engagé dans un tube à essais refroidi par de la glace.

Le bain métallique étant amené à la température choisie, le ballon y est plongé. Le sulfure fond, puis, vers 200° , prend une teinte rose qui va en s'accroissant. Presque immédiatement, un liquide incolore reflue, puis passe à la distillation. Simultanément, il se produit un dégagement gazeux d'hydrogène sulfuré qui est mis en évidence à l'aide d'un papier à l'acétate de plomb, soit à l'intérieur du ballon, soit à la sortie du tube à dégagement. La couleur du liquide passe successivement au rouge puis au brun, la distillation diminuant alors que le dégagement d'hydrogène

sulfuré s'accroît. Le chauffage est arrêté quand il ne semble plus se former de distillat. Il a duré environ 2 minutes à 300°, 15 minutes à 250° et environ 5 heures à 200°.

La température minimale pour laquelle un dégagement d'hydrogène sulfuré est mis en évidence en moins de 5 minutes est de 185°.

Nous sommes alors en présence, à part l'hydrogène sulfuré, de deux fractions, que nous allons étudier séparément.

1. Etude du distillat.

C'est un liquide fluide, coloré en rose clair, d'odeur extrêmement désagréable. Très souvent, quelques cristaux s'y trouvent en suspension : il s'agit de stilbène apporté par les dernières gouttes de distillat.

Au cours de nombreux essais, nous avons eu recours à plusieurs techniques afin d'en déterminer la composition.

a) Entraînement par la vapeur d'eau, selon FROMM et ACHERT. — Une portion importante est entraînée (environ la moitié). C'est du toluène. Il reste un liquide visqueux rose, tenant en suspension des cristaux de stilbène.

b) Distillation sous vide. — En tête passe rapidement du toluène puis le liquide brunit et il se dégage de l'hydrogène sulfuré. Un peu de stilbène passe à la distillation. Le résidu brunâtre peut être séparé par extractions successives à l'aide de petits volumes d'alcool bouillant en stilbène, thionessal et un résidu goudronneux dont il est d'ailleurs très difficile de débarrasser le stilbène et le thionessal qu'il imprègne.

c) Après évaporation à l'air du toluène, une extraction du mercaptan du résidu liquide rose où une odeur neuséabonde fait suspecter sa présence, est opérée à l'aide d'une solution aqueuse de soude. La solution sodée abandonnée à l'air laisse déposer quelques cristaux incolores ($F = 71^\circ$) identifiés à du disulfure de dibenzyle.

La même solution, après extraction en milieu acide et réaction avec l'anhydride nitro-3 phtalique conduit à un dérivé cristallisé ($F = 137^\circ$) caractéristique du benzylmercaptan.

Le benzylmercaptan ainsi caractérisé n'est présent qu'en quantité minime et de façon inconstante.

Le liquide rose restant n'a pu être séparé en fractions distinctes par l'emploi de solvants, à part une faible quantité de stilbène. Il constitue une partie importante du distillat dont la composition s'établit ainsi :

toluène	:	environ 50 %,
stilbène	:	de 5 à 20 %,
liquide rose	:	de 30 à 50 %.

Nous avons donc soumis cette fraction inconnue du distillat, ne correspondant à aucun des produits signalés par les autres auteurs à divers essais :

— Par chauffage vers 200°, elle brunit et fournit, après refroidissement, des cristaux de stilbène et un résidu brun. A température supé-

rière, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et le principal produit isolé est du thionessal. La fraction rose renferme donc des produits soufrés décomposables vers 200°.

Nous avons donc établi la présence de *benzylmercaptan* dans le distillat, après avoir évidemment vérifié son absence dans le sulfure utilisé. De plus, nous pouvons soupçonner la présence dans le liquide rose d'*aldéhyde thiobenzoïque* polymérisé, soupçons renforcés par la constatation suivante :

— le polymère se décompose vers 200° en donnant naissance à du stilbène et du soufre, et au-dessus de 200°, à du thionessal et de l'hydrogène sulfuré (27) ;

— le polymère forme avec une petite proportion de disulfure de dibenzyle un mélange liquide.

La relative solubilité du liquide rose dans l'alcool par rapport au polymère très peu soluble que nous avons obtenu à froid par action de l'hydrogène sulfuré sur le benzaldéhyde pourrait s'expliquer par une différence dans le degré de polymérisation.

Nous reviendrons ultérieurement sur ce sujet. Nous avons néanmoins tenté de caractériser ce composé dans la portion indéterminée du distillat.

Une solution à environ 10 % du liquide rose dans l'éthanol à 95° fournit :

- a) avec une solution alcoolique de bromure mercurique :
un précipité blanc ;
- b) avec une solution alcoolique de nitrate d'argent :
un précipité blanc jaunâtre qui brunit lentement ;
- c) avec une solution aqueuse d'acétate neutre de plomb :
un précipité jaune sale qui brunit rapidement.

Nous avons essayé l'action de ces réactifs sur un certain nombre de substances susceptibles de se trouver dans le liquide rose :

— le disulfure de dibenzyle (qui proviendrait de l'oxydation à l'air du mercaptan) en solution dans l'éthanol à 95°, fournit avec les mêmes réactifs :

- a) un précipité blanc,
- b) un précipité blanc légèrement jaunâtre,
- c) un précipité jaune ;

— le thiobenzaldéhyde polymère, qui présente une coloration rose semblable à celle du liquide étudié, et qui pourrait se former par analogie avec d'autres sulfures déjà mentionnés, donne en solution éthanolique saturée par longue ébullition, toujours avec les mêmes réactifs :

- a) un très léger trouble blanchâtre,
- b) un précipité blanc qui brunit lentement,
- c) un précipité brun qui noircit à la longue.

Ces divers essais ne conduisent à aucun résultat significatif quant à la présence de thiobenzaldéhyde dans le distillat.

2. Etude du résidu.

Le résidu de distillation, coloré en jaune brun, se solidifie rapidement en une masse grenue un peu pâteuse, laissant suinter un liquide visqueux brunâtre.

Pour éliminer les impuretés colorées, nous avons essayé de traiter au noir décolorant sa solution benzénique. Ceci n'aboutissant à aucun résultat, nous avons repris la technique de FROMM et ACHERT, consistant en un épuisement méthodique par des fractions de 5 ml d'alcool à 90°, puis d'acétone, à l'ébullition.

Ce traitement permet de séparer deux fractions principales :

a) un produit assez soluble dans l'alcool, cristallisé en aiguilles. Après cristallisation dans l'alcool, il prend l'aspect de cristaux tabulaires et est identifié à du *stilbène* ($F = 123^\circ$) ;

b) un produit beaucoup moins soluble dans l'éthanol.

Dissous dans une petite quantité de benzène, il en précipite par addition de trois volumes d'alcool à 95° en petites aiguilles ($F = 182^\circ$).

Un nouveau traitement identique conduit à du *thionessal* pur ($F = 184^\circ$) ;

c) une très petite quantité de cristaux très peu solubles ($F = 255^\circ$) identifiés au *tétraphényl-1,2,3,4-butane* est isolée de façon inconstante ;

d) à l'issue de ce traitement, il reste presque toujours, en plus des fractions intermédiaires brunâtres, un léger résidu jaunâtre, peu soluble dans les solvants organiques, qui se dissout dans une solution aqueuse concentrée de monosulfure de sodium. Il s'agit de *soufre* élémentaire. Sa présence n'a encore été signalée par aucun auteur parmi les produits de décomposition du monosulfure de dibenzyle.

Il faut noter que l'extraction de ces différents produits à l'état pur demande un nombre considérable d'extractions, cristallisations, récupérations, ce qui, joint à la présence d'impuretés goudronneuses, rend peu précis l'établissement de données quantitatives. Nous avons d'ailleurs tenu compte pour ceci du poids des produits bruts légèrement colorés. Ces résultats semi-quantitatifs ont été rapportés dans la partie théorique.

CHAPITRE III

ÉTUDE DES PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DU MONOSULFURE DE DIBENZYLE

A. — BUT DE CETTE ÉTUDE

Au cours du chapitre précédent, nous avons constaté que le monosulfure de dibenzyle se décompose entre 200 et 300° et nous avons caractérisé un certain nombre de composés dans le mélange résultant de cette pyrolyse. Les quelques observations quantitatives que nous avons alors réunies montrent que certains produits, une fois formés, ne semblent plus évoluer (toluène) tandis que d'autres apparaissent en proportions variables selon l'intensité et la durée du chauffage (stilbène, thionessal, soufre...).

Ces faits ne font que confirmer une hypothèse évidente a priori : la décomposition thermique proprement dite du monosulfure livre des composés que nous appellerons produits « primaires » de la décomposition, mais qui peuvent fort bien ne pas être ceux finalement isolés. En effet, dans les conditions expérimentales mises en œuvre, ces produits peuvent évoluer :

- soit en subissant eux-mêmes une décomposition thermique,
- soit en réagissant les uns avec les autres.

Il en résulte que le bilan final présente en réalité :

1. certains produits primaires, ceux qui sont stables dans les conditions expérimentales de la décomposition ;
2. d'autres produits, dits « secondaires, tertiaires, ... », provenant de produits primaires instables par une suite de réactions plus ou moins complexes.

Or, ce que nous voulons, c'est saisir les produits primaires. Il nous semble donc indispensable, avant de pousser plus loin nos investigations, d'examiner avec quelques détails les différents composés isolés et certains autres dont il est logique d'imaginer la formation. Cet examen vise surtout à fixer quelques points particuliers :

1. propriétés utilisables pour leur isolement, identification, dosage éventuel ;
2. origine possible à partir d'autres composés dont l'intervention peut être envisagée ;

3. comportement dans les conditions opératoires utilisées (entre 200 et 300°) au double point de vue :

- de la stabilité thermique,
- de réactions possibles avec les autres composés formés.

Nous examinerons successivement :

- les matières premières : mono- et disulfure de dibenzyle ;
- les composés non soufrés ;
- les composés soufrés.

B. — MATIÈRES PREMIÈRES

1. Monosulfure de dibenzyle

Il se présente sous forme de tablettes ($F = 49^\circ$) incolores, très solubles dans le benzène, l'éther, le sulfure de carbone, l'acide acétique, solubles dans l'alcool froid (4,88 g dans 100 ml de solution dans l'éthanol absolu à $18^\circ 5$).

L'eau oxygénée le transforme à froid en dibenzylsulfoxyde ($F = 135^\circ$).

Divers sels métalliques forment avec ce sulfure des corps peu solubles dans l'alcool, en particulier le chlorure mercurique donne le composé $(\text{Ph}-\text{CH}_2-)_2\text{S}$, HgCl_2 ($F = 136^\circ$) (1), très peu soluble à froid, que nous utiliserons pour séparer le sulfure non décomposé au cours de nos essais.

Le monosulfure de dibenzyle ne réagit avec aucun des autres composés étudiés, même le soufre (contrairement au disulfure).

2. Disulfure de dibenzyle

Le disulfure de dibenzyle se présente sous forme de tablettes ($F = 71^\circ$) facilement solubles dans le benzène, moins dans l'éther, l'acide acétique et l'alcool froids (100 ml de solution saturée dans l'éthanol absolu à $18^\circ 5$, contiennent 1,294 g de disulfure).

L'eau oxygénée le transforme en disulfoxyde.

Il ne donne pas de précipité avec le chlorure mercurique en solution alcoolique. Le nitrate d'argent conduit à un composé $(\text{Ph}-\text{CH}_2-)_2\text{S}_2$, AgNO_3 très peu soluble dans l'alcool.

Chauffé avec du soufre, il conduit à un mélange de polysulfures de dibenzyle dont la composition varie avec la quantité de soufre employée. Ce mélange est en général liquide ou pâteux et difficile à séparer en ses constituants. Le cyanure de potassium à chaud le désulfure partiellement et permet d'en récupérer le disulfure.

C. — PRODUITS NON SOUFRÉS

1. Toluène

Le toluène ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$) est un carbure liquide incolore, qui bout vers 110° . Dans les conditions que nous mettons en œuvre, il apparaît comme un produit volatil, facilement séparable du milieu réactionnel.

Abandonné à l'air en vase ouvert, il s'évapore rapidement. Cette volatilité nous a servi, d'abord pour le séparer du milieu (distillation), ensuite pour tenir compte de petites quantités de produits moins volatils qu'il entraîne parfois à la distillation. Nous avons pu ainsi, par pesée, déterminer avec une bonne précision la quantité de toluène formée par décomposition du sulfure.

Il est entraînable par la vapeur d'eau, ce qui offre une autre possibilité intéressante de séparation.

Sa *formation* peut être envisagée :

— par action de l'hydrogène sulfuré sur le stilbène, réaction avancée et vérifiée par FROMM et ACHERT (26). Nous avons fait passer de l'hydrogène sulfuré sec pendant 5 heures sur du stilbène chauffé à 250-290° et n'avons pas constaté de variation de poids significative. Nous n'avons pas trouvé de thionessal, contrairement à ces auteurs. Par contre, nous avons obtenu une petite quantité de bibenzyle ;

— à partir du bibenzyle chauffé seul ; mais ceci n'a lieu qu'à partir de 460°, d'après HORREX et MILES (28) ;

— par action de l'hydrogène sulfuré sur le bibenzyle. Nous n'avons constaté aucune formation de toluène dans nos conditions expérimentales ;

— il semble donc, en définitive, que le toluène ne puisse provenir que de la décomposition même du sulfure mis en œuvre.

Des *réactions* éventuelles ont été envisagées avec :

a) le soufre ; cette réaction est trop lente au-dessous de 300° pour intervenir de façon appréciable (29). Un mélange de toluène et d'une forte quantité de soufre chauffé à reflux au bain métallique à 300° ne subit aucune transformation chimique appréciable ;

b) avec les autres composés étudiés ; aucune réaction n'est constatée. Le toluène apparaît donc comme un produit particulièrement *stable* dans les conditions opératoires que nous avons fixées.

2. Bibenzyle

Ce composé a été, rappelons-le, trouvé par FORST (25) dans le distillat provenant de la décomposition du monosulfure de dibenzyle.

Il fond à 53° et forme facilement des mélanges liquides avec le monosulfure de dibenzyle ou avec le stilbène. Avec ce dernier, il forme des cristaux mixtes, ce qui rend difficile la séparation de ces deux corps.

Le brome *sec* le transforme en dibromure ($F = 237^\circ$), le même corps étant obtenu par action du brome en solution alcoolique sur le stilbène.

Sa *formation* a été décrite, entre autres, à partir :

— du disulfure de dibenzyle en présence de cuivre ou de fer pulvérisés à chaud (14), ou de sodium.

Le monosulfure de dibenzyle, chauffé en présence de poudre de cuivre nous a conduit à du bibenzyle, du toluène et du stilbène. Nous reviendrons sur ce point (p. 83) ;

— du stilbène, au-dessus de 200° en présence d'hydrogène sulfuré (20). A 280°, pendant 1 heure, nous n'avons trouvé qu'une très faible formation de bibenzyle (abaissement de 2° du point de fusion du stilbène) ;

— du monosulfure de dibenzyle à 300°, sur un catalyseur aluminosilicaté, en même temps que du toluène (40) ;

— il semble donc que son origine soit également à rechercher dans la décomposition initiale du sulfure.

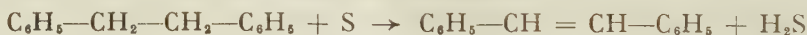
Ses *réactions* avec les autres composés étudiés se résument principalement à l'action du soufre qui conduit à : de l'hydrogène sulfuré, du thionessal et du tétraphénylbutane symétrique d'après SZPERL (41), à du stilbène et de l'hydrogène sulfuré d'après RADZISZEWSKI (42). Aucune réaction ne se développe à 140-145° (29).

Nous avons constaté une transformation en stilbène à 190° et en stilbène, thionessal et une très faible quantité de tétraphénylbutane à 280°. En 1 heure, à 200°, cette transformation est totale. Elle est beaucoup plus rapide que la réaction inverse (stilbène + hydrogène sulfuré) ce qui explique la faible importance de celle-ci, qui peut être négligée.

— L'action de l'oxygène atmosphérique à 150-284°, qui a été signalée (43), n'intervient pas sensiblement en une heure dans nos conditions opératoires.

— Il en est de même de la scission du bibenzyle en radicaux benzyle qui ne se produit qu'au-dessus de 460° (28).

En résumé, si le bibenzyle apparaît comme pouvant être l'un des produits primaires de la décomposition thermique du sulfure de dibenzyle, il n'a aucune chance de figurer parmi les produits finalement isolés, par suite de sa réaction facile avec le soufre.



3. Stilbène

Le stilbène est un produit cristallisé en paillettes qui peut exister sous deux formes stéréoisomères. La forme trans que nous avons toujours obtenue est la forme stable à chaud ($F = 124^\circ$). Au-dessus de 170-178°, la forme cis se transforme intégralement en forme trans (44). En solution, à la température ordinaire et sous l'influence des radiations solaires, un équilibre entre les deux formes est atteint. Cette isomérisation est trop lente pour intervenir sensiblement au cours de nos séparations.

Le stilbène est soluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme et l'alcool bouillant. Il est peu soluble dans l'éthanol froid.

La *formation* peut être envisagée à partir :

— du toluène et du soufre. Nous avons déjà éliminé cette possibilité dans les conditions opératoires fixées ici ;

— du bibenzyle. Nous en avons parlé à propos de ce dernier ;

— du thiobenzaldéhyde par désulfuration à chaud, suivant l'équation :



Nous précisons cette réaction à propos de ce corps (p. 42).

Ses réactions susceptibles d'intervenir au cours de notre étude, sont celles :

— avec l'hydrogène sulfuré (26, 33), très lente dans les conditions expérimentales mises en œuvre, donc négligeable ;

— avec le soufre. Il en résulte, d'après BAUMANN et KLETT (33), du thionessal et de l'hydrogène sulfuré :



FROMM et ACHERT (26) considèrent que cette réaction est simultanément génératrice de toluène suivant :



L'hydrogène pouvant également réduire le thionessal en tétraphénylbutane.

HORTON (20) donne de la formation de thionessal une interprétation basée sur un mécanisme radicalaire, par l'intermédiaire du radical $\text{Ph}-\text{CH}-\text{Ph}$, se traduisant par un bilan conforme à l'équation



donnée par BAUMANN et KLETT.

Nous avons étudié cette action du soufre sur le stilbène et n'avons pas pu mettre en évidence de toluène après un chauffage d'une heure à 280°, ce qui est en contradiction avec l'hypothèse avancée par FROMM et ACHERT. Quant au tétraphénylbutane, sa présence inconstante et toujours en quantités minimes permet de le laisser de côté dans nos hypothèses. Le rendement en thionessal a été trouvé inférieur ou égal à 90 % de la théorie. Ceci tient, pensons-nous, à la sublimation inévitable d'une partie du stilbène qui échappe ainsi à l'action du soufre. Le dosage de l'hydrogène sulfuré dégagé se montre d'accord avec la réalisation de la réaction proposée pour 90 % du stilbène.

Nous utiliserons donc par la suite cette équation :



Notons que SZPERL et GRADZTAJN (41) ont trouvé dans cette réaction à côté du thionessal un composé non soufré ($F = 245^\circ$), de formule globale « approchée » $(\text{C}_7\text{H}_5)_5$. Nous n'avons rien trouvé d'analogue.

En résumé, si le stilbène peut être un produit primaire de la décomposition du sulfure, il peut aussi bien n'être qu'un produit secondaire, formé par désulfuration thermique du thiobenzaldéhyde. Quant à son évolution ultérieure, elle semble devoir se résumer à sa transformation en thionessal et hydrogène sulfuré sous l'action du soufre.

D. — PRODUITS SOUFRÉS

1. *Soufre*

Le soufre élémentaire se présente comme une poudre jaune, soluble dans le sulfure de carbone, un peu soluble dans l'alcool chaud. Il est caractérisable par combustion, qui dégage de l'anhydride sulfureux.

Il se dissout facilement dans une solution aqueuse concentrée et bouillante de monosulfure de sodium (formation de polysulfures colorés en jaune), ce qui nous a permis de l'éliminer des produits que nous avons isolés.

Sa formation peut être rapportée à la décomposition primaire du sulfure mais également à celle de divers produits de cette décomposition ; en particulier, nous retiendrons la désulfuration thermique du thiobenzaldéhyde, génératrice de stilbène et de soufre.

Quant à ses réactions, elles apparaissent multiples dans les conditions expérimentales dans lesquelles nous nous plaçons. Il peut en effet réagir avec de nombreux produits formés :

- a) disulfure de dibenzyle, sur lequel il se fixe pour former divers polysulfures ;
- b) benzylmercaptan, qu'il déshydrogène en disulfure ;
- c) bibenzyle qu'il déshydrogène en stilbène ;
- d) stilbène qu'il transforme en thionessal.

Ces réactions se développent plus ou moins rapidement, ce qui explique que du soufre soit parfois isolé du mélange réactionnel, mais de façon inconstante. En tout état de cause, même s'il n'est pas identifié, le soufre reste un des produits importants dans la chaîne des réactions à retenir.

2. *Hydrogène sulfuré*

C'est un gaz qui est décelable, d'une part, par son odeur désagréable, d'autre part par le noircissement d'un papier imprégné d'une solution d'acétate de plomb.

Il est facilement dosable par iodométrie après absorption par une solution alcaline. Nous avons eu largement recours à ce procédé pour son dosage.

Il peut avoir des origines multiples : se dégageant dès le début de la décomposition, il est permis de le considérer comme un des produits primaires de celle-ci.

La persistance de ce dégagement au cours du chauffage indique cependant qu'il provient, pour une bonne part, de réactions secondaires ; en particulier, la plupart de celles réalisées par le soufre, s'accompagnant d'une genèse d'hydrogène sulfuré (réactions *b*, *c*, *d*).

3. Benzylmercaptan

Le benzylmercaptan ($C_6H_5-CH_2SH$) se présente comme un liquide d'odeur repoussante.

Il est facilement caractérisé par formation, avec le chlorure mercurique en solution alcoolique, du composé $Cl-Hg-S-CH_2Ph$ très peu soluble dans l'alcool (21). En présence d'autres substances précipitant avec le chlorure mercurique (mono- et polysulfures de dibenzyle, hydrogène sulfuré), nous avons employé l'anhydride nitro-3 phtalique qui fournit des cristaux $F = 137^\circ$.

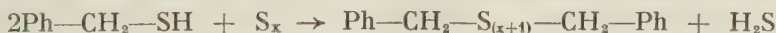
La séparation du thiol des autres produits est facilitée par sa solubilité dans une solution alcaline aqueuse, dans laquelle il est d'ailleurs transformé rapidement et quantitativement par l'oxygène atmosphérique en disulfure de dibenzyle insoluble.

Sa formation peut être envisagée, en dehors des sulfures, à partir de l'aldéhyde thiobenzoïque, qui subit à chaud une réaction de CANNIZARO conduisant au dithiobenzoate de benzyle (32). Mais celui-ci, s'il se forme, n'est pas hydrolysé en mercaptan, que nous n'avons pas retrouvé au cours du chauffage du thiobenzaldéhyde.

Ses réactions. Sa pyrolyse n'a été, à notre connaissance, étudiée que par MALISOFF et MARKS, à $300-475^\circ$ au sein de divers solvants. Ils concluent à une réaction monomoléculaire donnant une oléfine et $1H_2S$.

Nous avons chauffé du benzylmercaptan à reflux pendant 24 heures, la température étant maintenue aux alentours de 200° . Il s'est formé une petite quantité de toluène (7 % en poids) et surtout du disulfure de dibenzyle (88 %) à côté de produits résineux colorés en rose. Il est vraisemblable que l'oxygène atmosphérique intervient dans cette réaction.

Chauffé avec du soufre, il conduit quantitativement au disulfure de dibenzyle, s'il n'y a pas plus d'un atome de soufre pour deux molécules de thiol. Si le soufre est en excès, on obtient aussi des polysulfures.



En bref, sa formation peut surtout être attribuée à la décomposition du sulfure.

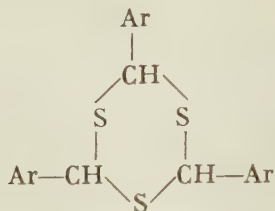
Il n'a guère de chance d'être isolé en fin de compte, étant rapidement transformé par le soufre en di- ou polysulfures de dibenzyle.

4. Aldéhyde thiobenzoïque

Nous examinerons beaucoup plus en détail ce corps qui joue un rôle de premier plan dans une hypothèse que nous proposons pour la décomposition thermique du monosulfure de dibenzyle.

Rappelons d'abord qu'aucun thial de la série benzoïque n'a été décrit à ce jour sous forme monomère $Ar-CH=S$. Ils se présentent toujours sous forme de polymères :

1. Soit de trimères auxquels est attribuée une structure cyclique de triarylthiianes symétriques (trisulfures de triarylméthylènes symétriques) ($\text{Ar}-\text{CH}=\text{S}$), ou :



Le cycle trithiane étant considéré comme sensiblement plan, il peut exister deux isomères pour chacun de ces corps :

a) isomère α , désignant celui de plus bas point de fusion et auquel est assignée la structure cis-cis ;

b) isomère β , qui fond le plus haut, qui est le plus stable, le moins soluble dans les solvants, et auquel est attribuée la structure cis-trans.

Pour le trithiobenzaldéhyde ont été décrites (30) les formes :

$$\left. \begin{array}{l} \alpha \text{ F} = 166-167^{\circ} \\ \beta \text{ F} = 225-226^{\circ} \end{array} \right\} \text{ toutes deux incolores}$$

L'isomère β est très peu soluble (1 pour 10 000 dans le benzène à 25°).

2. Soit de polymères linéaires, de consistance le plus souvent visqueuse ou gommeuse, souvent colorés en rose ou en rouge, et de poids moléculaire presque toujours mal déterminé, d'ailleurs variable avec le mode de préparation mis en œuvre.

La présence d'acide chlorhydrique ou d'une trace d'iode transforme les polymères linéaires et α en forme β .

Nous avons préparé ces trois polymères en faisant passer à froid un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution alcoolique de benzaldéhyde contenant une quantité plus ou moins forte d'acide chlorhydrique (polymère linéaire, α ou β) (30, 27, 31, 32).

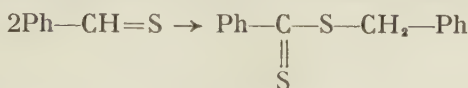
Nous n'avons constaté aucune possibilité de formation directe à partir des composés formés au cours de la décomposition thermique du sulfure.

Réactions. — Sous l'action de la chaleur, le thiobenzaldéhyde perd son soufre en donnant du stilbène :



C'est ainsi que, après LAURENT (34), BAUMANN et FROMM (27), MARCKER (21), FLEISCHER (20), BAUMANN et KLETT (33) ont rapporté l'obtention de stilbène et de thionessal par « distillation sèche » du thiobenzaldéhyde, le thionessal résultant d'une réaction secondaire du soufre sur le stilbène. Ce travail est confirmé par WOOD et BOST (32), en ce qui concerne le stilbène et le thionessal ; ils obtiennent aussi de faibles quan-

tités de benzaldéhyde et de dithiobenzoate de benzyle coloré en rouge intense. Ce dernier est formé en quantité plus importante si l'on ajoute au thial chauffé quelques gouttes d'acide sulfurique concentré qui le dépolymérise ; il se produit alors une réaction de CANNIZZARO :



Peut-être le dithioester pourrait-il être responsable de la coloration rouge apparaissant au début du chauffage du monosulfure de dibenzyle ou du thiobenzaldéhyde.

La décomposition du polymère linéaire débute à 150° (35) ; à cette température, elle est assez lente et ne donne pas de thionessal. Les polymères α et β se décomposant vers 167 et 250°.

Le polymère linéaire, chauffé une heure à 200° nous a conduit à un rendement en stilbène de 75 % de la théorie. A 250°, pendant 20 minutes, on obtient à partir de 10 g de thial, 5,2 g de stilbène et 2,3 g de thionessal, le reste étant constitué de produits résineux bruns.

— L'action de la chaleur en présence de métaux pulvérulents se traduit par une équation analogue, par exemple :



KLINGER (36, 37), le premier, a signalé que le trithiobenzaldéhyde est aisément transformé en stilbène lorsqu'il est chauffé avec de la poudre de cuivre. Cette réaction a même été proposée comme mode de préparation des stilbènes. Les conditions générales en ont été précisées par BACON, MEIBOHM, THROCKMORTON et TURNER (38) qui obtiennent à partir du trithiobenzaldéhyde un rendement de 45 % de la théorie.

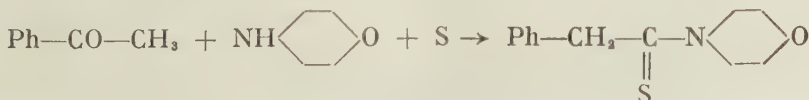
— L'hydrogène sulfuré ne semble donner lieu à aucune réaction appréciable avec le thiobenzaldéhyde, aussi bien à 140° qu'à 200°.

Il ne se forme pas de disulfure de dibenzyle, comme on pourrait l'attendre d'après la réaction utilisée pour la préparation de ce dernier (14).

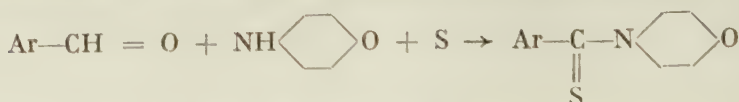
Du point de vue analytique, les thioaldéhydes réagissent avec la plupart des réactifs des aldéhydes, mais cette réaction ne peut se faire qu'après dépolymérisation du thial, par la chaleur par exemple.

L'isolement des produits de réaction est rendu extrêmement difficile par la présence d'un restant de thial et de produits résineux, d'une part, et par suite d'une action du soufre libéré sur les réactifs, d'autre part.

Pratiquement, nous avons utilisé la réaction de WILLGERODT modifiée par KINDLER qui consiste à chauffer une arylalcoylcétone avec du soufre et une amine, la plus utilisée étant la morpholine : il se forme un thiomorpholide facilement isolable :



Cette réaction a été étendue aux aldéhydes aromatiques qui donnent très facilement naissance à des thiobenzomorpholides (51, 52) :



Il est admis que, dans ces conditions, le dérivé carbonyle est d'abord converti en dérivé thiocarbonylé, bien qu'à notre connaissance, un seul essai ait été conduit en partant d'un dérivé thiocarbonylé, en l'occurrence la thioacétophénone (39) ; le rendement obtenu est alors supérieur à celui que fournit l'acétophénone dans les mêmes conditions.

Par contre, il ne semble pas que les thiols de la série benzoïque aient été soumis à une réaction de W—K.

Dans le but de caractériser le thiobenzaldéhyde, nous avons chauffé 1 heure à l'ébullition avec du soufre et de la morpholine, le benzaldéhyde et les thiobenzaldéhydes. Le thiobenzomorpholide ($F = 137^\circ$) a été obtenu avec les rendements suivants :

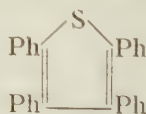
Produit de départ	Produit de la réaction	Rendement par rapport à la théorie
Benzaldéhyde	thiobenzomorpholide	81 %
α -trithiobenzaldéhyde	inchangé	
β -trithiobenzaldéhyde	inchangé	
Polymère linéaire	thiobenzomorpholide	62 à 69 %

En résumé, bien que nous n'ayons pas pu mettre en évidence la formation de thiobenzaldéhyde parmi les produits de décomposition du monosulfure de dibenzyle, une hypothèse qui sera exposée ultérieurement nous incite à l'envisager comme l'un des produits primaires de cette décomposition.

Il est par ailleurs impossible d'espérer son isolement en raison de sa rapide désulfuration thermique génératrice de stilbène.

5. Thionessal

Le thionessal ou tétraphénylthiofène



se présente comme un produit cristallisé incolore : $F = 184^\circ$.

Il est facilement séparé des autres composés étudiés grâce à sa très faible solubilité dans la plupart des solvants. Celle-ci est par contre un inconvénient lorsqu'il s'agit de le purifier.

Sa formation a déjà été envisagée à propos du toluène, du thiobenzaldéhyde, du bibenzyle et du stilbène. Ce dernier semble servir

d'intermédiaire dans la plupart des cas. Il n'apparaît pas qu'il puisse être considéré comme un produit primaire de la décomposition du sulfure.

Le thionessal est remarquablement stable en présence des autres produits de décomposition du monosulfure de dibenzyle. Il semble bien constituer la forme finale d'évolution du stilbène.

6. *Tolallylsulfure*

Ce composé a été trouvé dans les produits de la pyrolyse des sulfures et disulfures de dibenzyle par FORST (25), MARCKER (21), LAURENT (34), DORN (24), BAUMANN et KLETT (33). Mais les points de fusion donnés varient de 143° à 174°.

FROMM et ACHERT ont isolé un produit dont le point de fusion était dans ces limites, mais ils l'ont scindé par cristallisations successives en stilbène et thionessal. Ils concluaient à l'inexistence du tolallylsulfure.

HORTON (20), se basant sur le fait que plusieurs auteurs avaient trouvé dans la réaction du soufre avec des composés contenant des groupements benzyle un corps de formule $C_{14}H_{10}S$ ou $C_{10}H_8S$, identifie ceux-ci au phényl-2-thianaphtène dont il explique la formation par un mécanisme faisant intervenir des radicaux libres.

Nous n'avons jamais retrouvé de composé analogue au cours de nos nombreux essais de décomposition thermique des sulfures de dibenzyle qui, il faut le dire, ont tous été conduits à moins de 300° (HORTON ne donne aucun détail expérimental). Nous n'en parlerons donc plus.

E. — CONCLUSION

Il résulte de cette étude que, dans les conditions opératoires que nous avons choisies :

— le *toluène* ne peut se former que directement à partir du sulfure. Il ne peut donner naissance à aucun des autres composés étudiés ;

— le *bibenzyle* ne peut se former en quantité appréciable à partir d'autres composés que le sulfure. Par réaction avec le soufre, il conduit facilement au stilbène puis au thionessal ;

— le *stilbène* peut provenir du bibenzyle ou du sulfure. Par réaction avec le soufre, il se transforme en thionessal (et en petites quantités de tétraphényl-1,2,3,4-butane). Cette transformation est pratiquement quantitative ;

— le *thionessal* ne peut se former qu'à partir du bibenzyle ou du stilbène ;

— le *benzylmercaptan* ne peut se former qu'à partir du sulfure. Par chauffage à l'air et surtout en présence de soufre, il conduit au disulfure de dibenzyle ;

— le *thiobenzaldéhyde* ne peut, lui aussi, se former qu'à partir du sulfure. Par contre, il se décompose facilement avec formation de stilbène, de thionessal, d'hydrogène sulfuré et éventuellement de soufre.

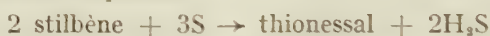
Nous essayerons de l'identifier par transformation en thiobenzomorpholide.

Ceci nous permet d'établir un ordre dans la formation éventuelle de ces différents composés.

Peuvent être classés en composés « primaires » :

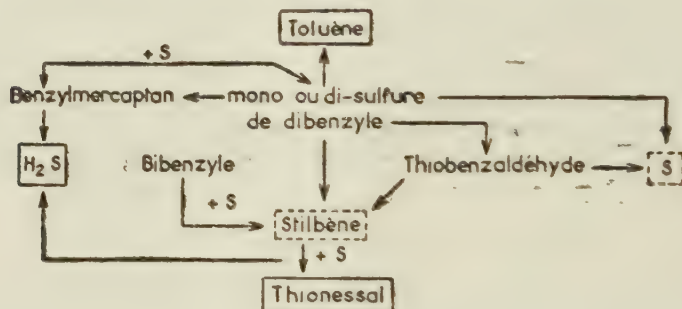
— le toluène, le thiobenzaldéhyde, le bibenzyle, le benzylmercaptan et, peut-être, le stilbène.

Le thionessal est certainement un produit « secondaire » qu'il est possible d'exprimer en stilbène, dans un but de simplification, par un retour en arrière de l'équation :



Le stilbène lui-même peut être un produit secondaire.

Tout cela peut être résumé par le schéma suivant dans lequel les composés encadrés ont seuls quelque chance de figurer dans le mélange réactionnel final.



PARTIE EXPÉRIMENTALE

Action de l'hydrogène sulfuré sur le stilbène (p. 38-39).

On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sec sur 2 g de stilbène placés dans un ballon chauffé au bain métallique à 290°. Au bout d'une heure, le contenu du ballon est examiné. Il présente le même spectre d'absorption que le stilbène initial ; son point de fusion est de 121° au lieu de 122°.

Si l'opération dure 5 h 15, le point de fusion descend à 115°.

Action de l'hydrogène sulfuré sur le bibenzyle (p. 38).

Dans les mêmes conditions opératoires, 2 g de bibenzyle sont entièrement récupérés après action de l'hydrogène sulfuré pendant 2 heures.

Action du soufre sur le bibenzyle (p. 38).

2 g de bibenzyle sont chauffés avec 2 g de soufre sublimé à 200° pendant 1 heure, jusqu'à fin de dégagement d'hydrogène sulfuré. Le résidu, après cristallisation dans l'alcool bouillant, conduit à 1,82 g de stilbène pur (soit 92 mol. pour 100 mol. de bibenzyle).

A 250°, en 10 minutes, on obtient 1,68 g de stilbène et 0,12 g de thionessal.

Action du soufre sur le stilbène (p. 39).

1,8 g de stilbène (0,01 mol.) sont chauffés avec 0,92 g de soufre sublimé. En dessous de 200°, il ne se produit pas de modification notable du mélange en 10 minutes.

A 250°, il se produit un dégagement abondant d'hydrogène sulfuré, qui est pratiquement terminé au bout de 2 heures. Le mélange résultant, goudronneux, traité par une solution concentrée chaude de monosulfure de sodium, puis cristallisé deux fois dans l'acide acétique, fournit 1,58 g de thionessal ($F = 182^\circ$) soit 0,4 mol. par molécule de stilbène.

Il faut noter que l'on ne peut empêcher une faible partie du stilbène d'échapper à la réaction par sublimation.

Action de la chaleur sur le benzylmercaptan (p. 41).

50 ml de benzylmercaptan sont chauffés à reflux pendant 24 heures (195 à 205°). Un traitement par un excès de lessive de soude laisse un résidu solide coloré en rose pâle, fondant à 70° et qui est du disulfure de dibenzyle presque pur (pur, $F = 71^\circ$). Aucun autre produit n'est mis en évidence. Poids du résidu : 8,5 g.

Cette même opération conduite en atmosphère inerte (CO_2) (ce qui n'est le cas de nos essais de décomposition du sulfure) ne donne qu'une quantité très faible de disulfure.

Action du soufre sur le benzylmercaptan (p. 41).

12,4 g (0,1 mol.) de benzylmercaptan chauffés avec 1,6 g (0,05 at.) de soufre à 190° pendant 30 minutes, conduisent à 11,9 g de disulfure de dibenzyle $F = 71^\circ$ (rendement = 97 %).

Si la proportion de soufre est supérieure, on aboutit à un mélange pâteux, coloré en rose pâle, d'où l'on peut séparer, par cristallisation dans l'alcool, une quantité de disulfure d'autant plus faible que l'on a employé plus de soufre. Si cette séparation est précédée d'un traitement par un excès de solution concentrée de cyanure de potassium chaude, le rendement en disulfure est moins abaissé (93 % si l'on emploie 0,1 atome de soufre, 76 % si l'on en emploie 0,5).

Décomposition du thiobenzaldéhyde polymérisé à 150° (p. 42).

7,78 g de thiobenzaldéhyde polymérisé (obtenu par passage d'hydrogène sulfuré dans une solution alcoolique anhydre de benzaldéhyde et lavage répété trois fois de la masse visqueuse rose obtenue par de l'alcool absolu bouillant (rendement = 77 %)) sont chauffés 1 heure à 150°. Il se produit un léger dégagement d'hydrogène sulfuré.

Du résidu brun obtenu, on peut isoler par trois cristallisations dans 50 ml d'alcool à 95°, 4,21 g de stilbène pur, soit 72 % de la théorie.

Décomposition du thiobenzaldéhyde polymérisé à 200° (p. 42).

7,18 g (0,065 mol.) de thiobenzaldéhyde polymère linéaire préparé comme précédemment sont chauffés 1 heure à 200°. Il se dégage 102 mg (0,003 mol.) d'hydrogène sulfuré (dosé par iodométrie). Du résidu, on extrait 4,38 g de stilbène (rendement = 75 %). A 250°, en 20 minutes, on obtient 5,2 g de stilbène et 2,3 g de thionessal, à partir de 10 g.

Thiobenzaldéhyde dans la réaction de Willgerodt-Kindler (p. 43).

0,5 g de polymère linéaire du thiobenzaldéhyde sont chauffés à reflux avec 0,5 g de morpholine fraîchement distillée et 0,25 g de soufre sublimé. La température est maintenue 1 heure à 135-140°.

Le résidu, dissous dans 5 ml d'alcool à 95° bouillant, laisse déposer par refroidissement de fines aiguilles jaunes, $F = 137^\circ$, qui se révèlent identiques au composé obtenu en chauffant 0,5 g de benzaldéhyde avec 0,5 g de morpholine et 0,25 g de soufre (point de fusion du mélange : 137°).

Poids de thiobenzomorpholide : 0,54 g. Rendement = 62 %.

Dans les mêmes conditions, les polymères cycliques ne réagissent pas.

CHAPITRE IV

ÉTUDE QUANTITATIVE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU MONOSULFURE DE DIBENZYLE

A. — RAPPEL DES RÉSULTATS DÉJÀ OBTENUS

Jusqu'à présent, nous avons pu établir une liste des composés qui prennent naissance au cours de la décomposition thermique du monosulfure de dibenzyle et envisager plusieurs possibilités de filiation pour certains d'entre eux.

Pour poursuivre notre étude, il nous faut considérer des résultats quantitatifs et, par conséquent, disposer d'une méthode d'estimation assez précise des diverses substances formées au cours de la pyrolyse du monosulfure de dibenzyle.

Celle que nous avons utilisée au chapitre II (distillation, puis fractionnement du résidu solide par emploi de solvants) nous a fourni déjà quelques chiffres : en moyenne, la décomposition de 100 molécules de monosulfure de dibenzyle fournit :

toluène	: 60 à 65 molécules,
stilbène	: 33 à 47 molécules,
thionessal	: 2 à 9 molécules.

Au cours du chapitre III, nous avons considéré que, très probablement, le thionessal n'était qu'un produit « secondaire » de la décomposition provenant de l'action du soufre sur le stilbène selon la réaction :



Pour mieux savoir ce qui revient à la décomposition initiale du sulfure, il est donc possible d'exprimer le thionessal en stilbène (1 mol. de thionessal = 2 mol. de stilbène). Il est intéressant de noter qu'une telle conversion effectuée ici, nous conduit à un rendement quasi constant en stilbène, étant bien entendu que les quantités maximales de thionessal correspondent aux quantités minimales de stilbène :

toluène	60 à 65	} 51
stilbène	33 à 47	
thionessal	18 à 4	
(exprimé en stilbène).		

Si les résultats concernant le toluène sont assez précis, il faut reconnaître que ceux relatifs aux produits solides le sont beaucoup moins, la présence de goudrons réduisant singulièrement la quantité de produits purs finalement obtenus.

C'est pourquoi nous avons recherché des procédés de travail conduisant à des résultats plus exacts.

B. — DÉCOMPOSITION AU SEIN D'UN SOLVANT

Au cours des différents essais qualitatifs que nous avons effectués, nous avons remarqué que, si le toluène n'est pas distillé au fur et à mesure de sa formation, mais laissé dans le mélange réactionnel où il joue alors le rôle de solvant, la formation de matières goudroneuses est moins accentuée que lorsqu'il est séparé immédiatement.

Cette remarque nous a incité à effectuer la décomposition thermique du monosulfure au sein d'un solvant.

Nous avons utilisé pour cela la *benzophénone*, qui bout vers 300° et ne réagit avec aucun des corps susceptibles de se former au cours de la décomposition du sulfure.

Les phénomènes observés sont sensiblement les mêmes qu'en l'absence de benzophénone, excepté ce que nous espérons, c'est-à-dire un brunissement beaucoup moins rapide du liquide de décomposition.

Là encore, le toluène est séparé par distillation au cours même du chauffage. Quant aux produits solides (stilbène, thionessal, soufre), ils précipitent du résidu relativement peu souillés, par addition d'alcool à 90°.

Le mélange ainsi obtenu est privé de soufre par traitement au monosulfure de sodium et le résidu fractionné en stilbène et thionessal par l'alcool chaud.

Les résultats s'établissent ainsi (en mol. p. 100) :

toluène	63,5	} = 55 en stilbène
stilbène	49	
thionessal	3	

Nous avons aussi étudié l'influence de la durée du chauffage sur l'ensemble des réactions qui se développent.

Au cours de ces essais nous avons laissé s'échapper les produits volatils (toluène et hydrogène sulfuré), dont l'ensemble est évalué par la perte de poids du mélange chauffé. Ce que nous appelons précipité brut représente la somme du stilbène et thionessal.

Les résultats rapportés dans le tableau suivant ont été obtenus à partir de fractions de 0,01 molécule de monosulfure de dibenzyle.

De l'examen de ces chiffres, ressortent quelques faits intéressants :

1. plus le chauffage est prolongé, plus la quantité de thionessal augmente, alors que celle de stilbène diminue, ce que nous avons déjà observé moins précisément ;

Temps de chauffage en mn	Perte de poids en g (PhCH ₃ + H ₂ S)	Poids en g du précipité brut	Composition centésimale du précipité brut		Total exprimé en g de stilbène	Molécules de stilbène formées pour 100 mol. de sulfure décomposé
			stilbène %	thionessal %		
5	0,72	1,05	72	28	1,02	56,5
10	0,75	1,10	46	54	1,00	55,5
20	0,82	1,05	28	72	0,99	55
30	0,84	1,08	25	75	1,00	55,5

2. si le thionessal est exprimé en stilbène, la quantité de celui-ci apparaît remarquablement constante, aux erreurs expérimentales près (environ 56 mol. pour 100 de sulfure décomposé).

Mais il est possible de tirer encore quelques enseignements de ces résultats.

La transformation progressive du stilbène en thionessals'accompagne d'un dégagement continu d'hydrogène sulfuré, ce qui traduit bien la perte de poids régulièrement croissante. En se basant sur l'équation 1 (p. 49) et connaissant la quantité de thionessal, il devient possible de calculer l'hydrogène sulfuré résultant de la genèse de ce thionessal, donc de définir la perte de poids revenant uniquement au toluène et à de l'hydrogène sulfuré éventuel ayant une autre origine. Le tableau suivant expose les fruits de ce calcul.

Temps de chauffage en mn	Perte de poids en g	Hydrogène sulfuré « du thionessal »	Perte de poids en g toluène + H ₂ S d'autre origine
5	0,72	0,05	0,67
10	0,75	0,10	0,65
20	0,82	0,13	0,69
30	0,84	0,14	0,70

Là encore, aux erreurs expérimentales près, la perte de poids peut être considérée comme constante.

Si cette perte était uniquement due au toluène, elle en représenterait 70 à 76 mol. pour 100 mol. de sulfure décomposé, chiffre notablement supérieur à ceux obtenus jusqu'ici et qui, répétons-le, sont assez précis. Une conclusion s'impose donc : l'hydrogène sulfuré ne provient pas uniquement de l'action du soufre sur le stilbène ; il s'en forme par ailleurs une quantité qui semble, elle aussi, assez constante puisque les quantités de toluène sont elles-mêmes constantes dans tous nos essais.

Enfin, une dernière remarque doit être faite. Au bout de 30 minutes de chauffage, la formation de thionessal devient très lente et nous n'avons jamais pu obtenir une transformation de stilbène en thionessal très supérieure à 75 %.

Peut-être faut-il attribuer cela au fait que la décomposition du sulfure ne fournit pas assez de soufre pour « thioféniser » tout le stilbène. Nous reviendrons sur ce point.

Le tableau suivant compare les chiffres obtenus pour le toluène et le stilbène « total » (comprenant le thionessal) par la décomposition du sulfure seul ou au sein d'un solvant.

Mol. pour 100 mol. de sulfure décomposées	Sans solvant	Avec solvant
Toluène	60 à 65	63,5
Stilbène total	51	55

La quantité de toluène est du même ordre ; celle de stilbène est légèrement supérieure. Nous devons cependant reconnaître que cette dernière ne correspond pas encore à la réalité. En effet, à la fin de la décomposition, l'addition d'alcool au mélange réactionnel ne précipite pas tout le stilbène et le thionessal formés : une fraction assez importante demeure en solution.

A partir d'un mélange reconstitué de ces deux corps et de solvant, en quantités comparables à celles résultant d'une décomposition, nous n'en récupérons guère que 80 à 90 %. Le chiffre réel de stilbène total (thionessal compris) oscillerait donc autour de 61 à 69 mol. pour 100 de sulfure décomposé. Une telle conclusion est néanmoins assez imprécise pour nous avoir conduit à rechercher des méthodes d'évaluation plus précises des constituants du mélange réactionnel.

Après divers essais infructueux, nous nous sommes finalement arrêté à une méthode physique.

C. — MÉTHODE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

Les méthodes que nous avons employées jusqu'ici pour résoudre en ses composants le mélange complexe souillé d'impuretés tenaces qui résulte de la décomposition thermique du monosulfure de dibenzyle (distillation, entraînement à la vapeur, emploi de solvants) ne nous permettant pas d'atteindre une précision suffisante pour décider du mode de décomposition de ce sulfure, nous avons essayé d'autres méthodes réputées plus fines : chromatographie sur divers supports, partage entre solvants non miscibles, sans grand succès. Finalement, nous avons obtenu satisfaction en utilisant la spectrophotométrie dans l'ultraviolet.

Nous avons pu, en mesurant l'absorption des rayons lumineux entre 200 et 400 m μ , déterminer, sur une dilution du mélange réactionnel, la

part qui revient à chacun des constituants, ceux-ci présentant des spectres d'absorption suffisamment distincts. Nous avons vérifié la validité et la précision de cette méthode sur des mélanges reconstitués d'après les résultats de la mesure.

De plus, l'identité des substances dosées est constamment contrôlable et les très faibles quantités nécessaires (de l'ordre de 5 μ g) permettent de coupler cette méthode avec des essais chimiques.

Les conditions expérimentales étant fixées, les spectres d'absorption des différents constituants ont été tracés et leur variation en fonction de la concentration étudiée. Cela n'a pas présenté de difficultés particulières, sauf en ce qui concerne le stilbène : en dehors de l'existence de deux formes stéréoisomères, un phénomène inexpliqué nous a obligé à effectuer les mesures d'absorption dans l'heure qui suit la mise en solution, faute de quoi le spectre est profondément modifié.

Nous avons ensuite vérifié la possibilité de doser chacun des constituants dans un mélange, établi les contrôles nécessaires, et déterminé la précision qui peut être accordée aux résultats.

Nous avons alors pu appliquer aux produits de décomposition du monosulfure de dibenzyle cette méthode, que nous avons complétée par un dosage iodométrique de l'hydrogène sulfuré et un dosage pondéral du toluène après distillation (après vérification, nous avons d'ailleurs remplacé ce dernier par la mesure de la perte de poids du sulfure chauffé dont est soustrait le poids de l'hydrogène sulfuré dégagé).

Par cette technique, nous nous sommes surtout attaché à l'étude de la décomposition du sulfure à 250°, température maintenue constante durant toute la durée de l'opération, et en l'absence de solvant.

Les résultats moyens en fonction du temps de chauffage, sont réunis dans le tableau :

Molécules formées pour 100 mol. de sulfure décomposées	Temps de chauffage		
	20 mn	30 mn	50 mn
Toluène	69	73	71
Stilbène	53	47	
Thionessal	7,3	7,5	
Stilbène + thionessal exprimé en stilbène	67,5	62	} produits goudronneux empêchant le dosage spectrophotométrique
H ₂ S.....	49	40	

Les quantités de toluène, déterminées avec plus de précision que dans les expériences précédentes, sont un peu plus élevées. L'ensemble stilbène + thionessal exprimé en stilbène (= stilbène total) est également supérieur mais voisin de ce que laissait prévoir la décomposition en présence de solvant, après correction de solubilité (p. 52).

Nous retiendrons finalement comme résultats moyens à 250° (en mol. p. 100) :

toluène	: 70,
stilbène	: 50,
thionessal	: 7,5,
H ₂ S	: 45.

D. — CONCLUSION

Des diverses expériences que nous avons réalisées, nous pensons pouvoir tirer quelques conclusions d'ensemble.

1. La décomposition thermique du monosulfure de dibenzyle fournit surtout comme produits » saisissables » :

- du toluène,
- du stilbène,
- du thionessal,
- de l'hydrogène sulfuré,
- du soufre.

2. Une portion du stilbène, d'autant plus importante que le chauffage est plus intense et plus prolongé, est transformée par le soufre, en thionessal et hydrogène sulfuré.

Un calcul simple permet d'exprimer le thionessal en stilbène et de défalquer l'hydrogène sulfuré produit par cette réaction de celui fourni au total.

3 Dans ces conditions, les produits à prendre en considération ne sont plus que :

- le toluène,
- le stilbène,
- l'hydrogène sulfuré,
- le soufre.

A 250°, 100 molécules de sulfure décomposé en fournissent en moyenne :

toluène	: 70 molécules,
stilbène (total)	: 65 molécules,
hydrogène sulfuré	: 30 molécules.

Ces quantités semblent indépendantes du temps de chauffage et ont donc toutes chances de traduire la décomposition primaire du sulfure.

Nous n'avons pas mesuré la quantité de soufre : elle paraît cependant insuffisante pour » thioféniser » la totalité du stilbène. Si nous retenons comme proportion maximale de stilbène transformé le chiffre de 75 % (p. 52), la quantité de soufre issue de la décomposition de 100 molécules de sulfure est de :

$$\frac{65 \times 0,75 \times 3}{2} = 73 \text{ atomes.}$$

Il faut, bien entendu, admettre qu'il n'est utilisé que pour la thiofénisation du stilbène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Décomposition du sulfure de dibenzyle au sein de la benzophénone.

4,28 g de sulfure (0,02 mol.) sont mélangés avec un poids égal de benzophénone et le tout est chauffé dans un petit ballon à distiller, jusqu'à début d'ébullition ; la température est très légèrement supérieure à 300° (300°-350°). Les phénomènes observés (coloration, dégagement de toluène et d'hydrogène sulfuré...) sont sensiblement les mêmes que ceux observés avec le sulfure chauffé sans solvant (voir chapitre II). Le brunissement est toutefois beaucoup moins important, même en tenant compte de la dilution par la benzophénone.

Le distillat recueilli pèse 1,45 g. Abandonné à l'air dans une petite capsule, il s'évapore en partie : le résidu, pesant 0,28 g, est du stilbène qui a été entraîné. La constitution du distillat est donc :

toluène : 1,17 g,
stilbène : 0,28 g.

Le résidu de la distillation (benzophénone + produits de décomposition du sulfure) est traité, encore chaud, par 15 ml d'alcool à 90° : il s'y dissout d'abord, puis, très rapidement, se sépare un précipité cristallin qui est recueilli après 24 heures de repos. Il est légèrement coloré en jaune. Traité par une solution aqueuse concentrée et chaude de monosulfure de sodium, il y abandonne 0,10 g de soufre. Le traitement de ce précipité par de l'alcool chaud permet de le fractionner en stilbène (1,48 g) et thionessal (0,23 g).

Les rendements de l'opération s'établissent finalement à :

toluène : 1,17 g,
stilbène : 1,76 g,
thionessal : 0,23 g.

Le calcul en molécules pour 100 mol. de sulfure décomposé est donné dans la partie théorique.

Décomposition en fonction du temps de chauffage.

Des prises d'essai de 0,01 mol. (2,14 g) de monosulfure de dibenzyle sont chauffées des temps variables (5, 10, 20, 30 mn), en présence de 2,15 g de benzophénone, dans des tubes à essais, le tout étant préalablement pesé. Le mélange est maintenu à ébullition assez vive pour que les produits volatils (hydrogène sulfuré, toluène) se dégagent. Une nouvelle pesée à ce moment permet d'évaluer le poids de ces substances.

Le liquide résiduel brun est traité, encore tiède, par 10 ml d'alcool à 90°, ce qui détermine la précipitation de stilbène et de thionessal. Le soufre élémentaire qui a pu se former n'est que très partiellement insolubilisé dans ces conditions.

Le solide obtenu, plus ou moins coloré en crème, est relativement peu souillé de produits résineux. Il est d'abord soumis à l'action d'une solution bouillante de monosulfure de sodium, séché et pesé = poids du « précipité brut ».

Il est ensuite fractionné en stilbène et thionessal par épuisement alcoolique. Les quantités de chacune de ces substances isolées à l'état pur sont loin de représenter tout le produit brut. Cependant, en première approximation, nous convenons de dire que, *proportionnellement*, elles donnent l'image de sa composition centésimale.

Les résultats obtenus sont réunis dans un tableau (p. 51).

MÉTHODE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

Mode opératoire.

Les mesures ont été effectuées à l'aide du spectrophotomètre « Maroc » de JOBIN et YVON. La densité optique a été mesurée entre 200 et 400 m μ de 5 en 5 m μ , ou même moins quand le spectre s'est montré particulièrement accidenté.

Afin d'obtenir une parfaite reproductibilité des spectres, nous avons toujours conservé la même bande passante pour chaque longueur d'onde. La comparaison des spectres d'absorption donnés dans la littérature pour une même substance dans le même solvant justifie amplement cette précaution.

Les résultats sont exprimés, non en coefficients d'extinction, mais en densités optiques par rapport au solvant (éthanol absolu), les mesures étant faites dans des cuves de quartz de 10 mm d'épaisseur utile.

Spectres d'absorption des constituants.

Pour chacune des substances susceptibles de se trouver dans le mélange résultant de la décomposition du sulfure, nous avons tracé le spectre d'absorption complet, pour diverses concentrations. Nous avons ensuite tracé pour chaque longueur d'onde la courbe des variations de la densité optique en fonction de la concentration et vérifié sa reproductibilité.

1. Monosulfure de dibenzyle (voir fig. 1).

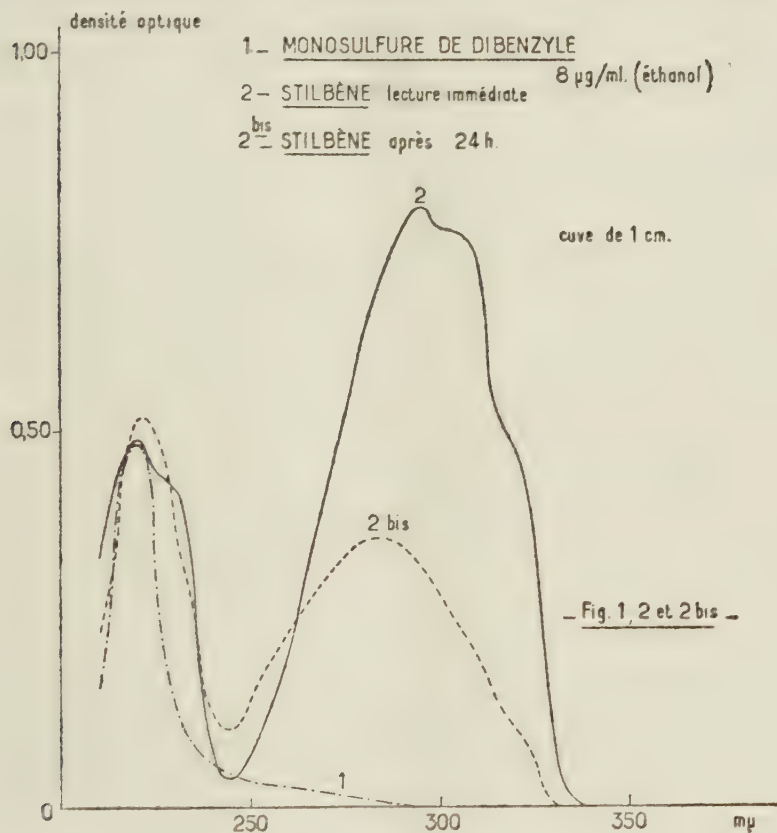
Le spectre d'absorption présente un pic accusé pour une longueur d'onde de 220 m μ . La densité optique a été trouvée proportionnelle à la concentration sur toute l'étendue du spectre étudiée.

2. Stilbène (fig. 2).

Le cas du stilbène est plus complexe. En effet, celui-ci peut exister sous deux formes stéréoisomères, comme nous l'avons déjà dit. Ces deux formes, qui possèdent des spectres d'absorption nettement différents, se transforment lentement l'une dans l'autre pour atteindre un équilibre (53). Cet équilibre est rapidement atteint par irradiation par une

lumière ultraviolette intense. Nous n'avons pas eu besoin de recourir à ce procédé, ayant constaté que la forme trans que nous obtenons ne se transforme pratiquement pas en forme cis sous l'éclairage habituel en moins de quelques jours.

Par contre, une autre modification, qui se produit sur les solutions de stilbène conservées dans un récipient en verre, même à l'obscurité, a été pour nous, pendant longtemps, une source de déboires inexplicables.



La figure 2 bis montre cette modification au bout de 24 heures.

Nous n'avons pu utiliser nos résultats qu'à partir du moment où nous avons utilisé nos dilutions dans l'heure qui suit leur préparation.

Dans ces conditions, le spectre du stilbène reste inchangé. Si la solution de stilbène est conservée dans un récipient en quartz, son spectre reste inchangé pendant plusieurs jours.

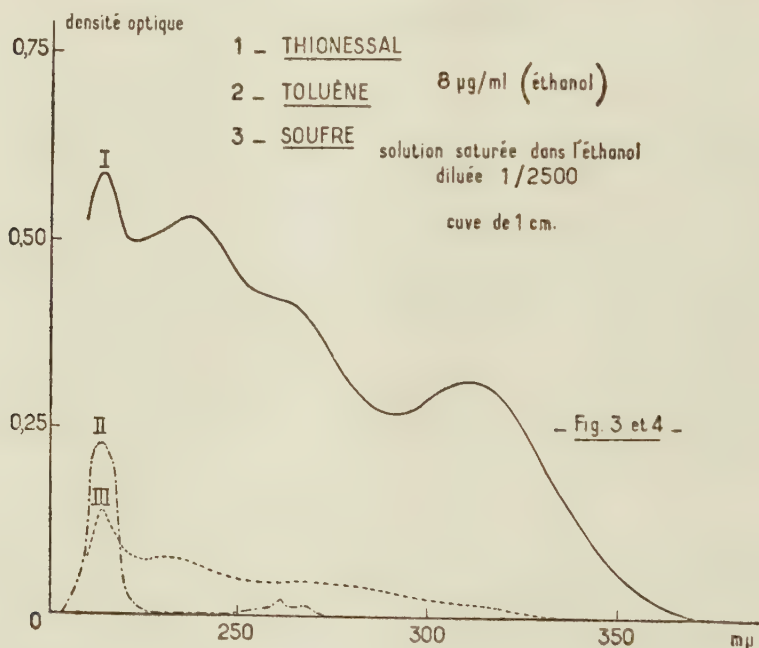
3. Thionessal (fig. 3).

L'étude du spectre d'absorption du thionessal nous a montré que son point de fusion n'est pas un critère de pureté précis : il peut renfermer

5 % de stilbène tout en présentant le point de fusion du corps pur à moins d'un degré près au bloc Maquenne. Malgré une purification poussée, la densité optique des dilutions dans l'éthanol entre 0 et 10 $\mu\text{g/ml}$ n'est pas exactement proportionnelle à la concentration.

4. Toluène (fig. 4).

Nous avons étudié le spectre d'absorption de ce corps parce que son élimination du mélange réactionnel par évaporation n'est pas complète dans un temps limité. Notons que son absorption est beaucoup moins prononcée que celle des corps précédents.



Nous avons déterminé la quantité de toluène produite au cours de la décomposition du sulfure par mesure de la perte de poids du sulfure chauffé, déduction faite de ce qui revient à l'hydrogène sulfuré et, éventuellement, au mercaptan. Nous avons vérifié que, seuls, ces trois corps se trouvaient dans la partie volatile dans les conditions où nous opérons.

5. Soufre (fig. 4).

Nous n'avons étudié le spectre d'absorption du soufre, chauffé ou non, que pour déduire son absorption, d'ailleurs très faible, de celle du mélange, chaque fois que sa présence a été mise en évidence par son insolubilité dans l'alcool.

6. Benzylmercaptan (p. 111).

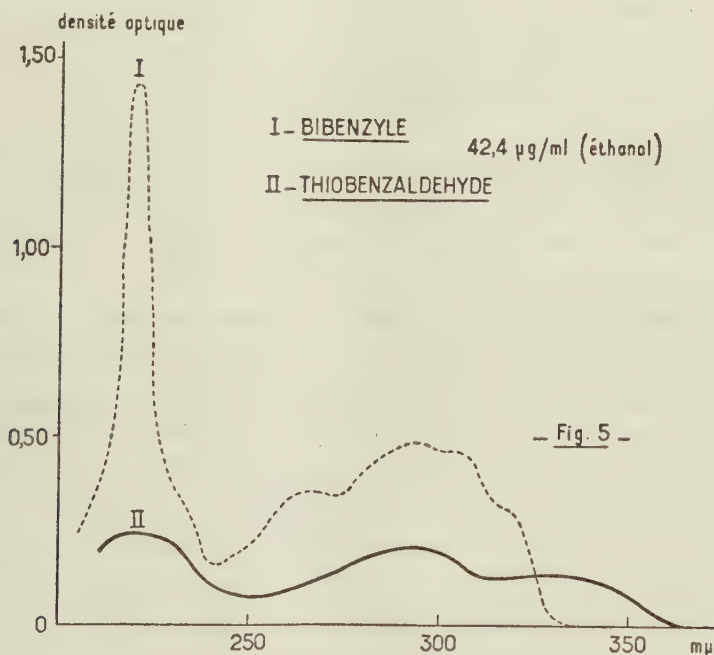
L'absorption se fait pour les mêmes longueurs d'onde que le monosulfure de dibenzyle, mais elle est beaucoup moins importante. Nous ne pourrions donc pas résoudre directement un mélange de ces deux corps. Il suffirait d'effectuer deux mesures : l'une immédiatement et l'autre après un temps suffisant pour permettre l'oxydation du mercaptan en disulfure.

7. Disulfure de dibenzyle (p. 111).

Le spectre d'absorption est très voisin de celui du monosulfure. Seule une très légère différence d'absorption vers $250\text{ m}\mu$ permet de les différencier, mais pas de connaître leurs proportions dans un mélange.

8. Bibenzyle (fig. 5).

L'absorption due au bibenzyle est très faible par rapport à celle des autres composés.



9. Thiobenzaldéhyde.

La figure 5 représente l'absorption d'une solution éthanolique saturée à chaud du polymère linéaire, puis diluée 2 fois à 1/50 (conditions de nos essais).

Spectre d'absorption d'un mélange

Nous allons envisager le cas d'un mélange de monosulfure de dibenzyle, stilbène et thionessal, qui sont responsables de la majeure partie de l'absorption dans les mélanges que nous étudierons, car ils en sont les constituants les plus abondants et leur absorption est forte.

Une fois tracé le spectre d'absorption du mélange, sont relevées les densités optiques à 220, 270 et 295 m μ multipliées par 100 pour la commodité des calculs : $d_{295}, \dots$, lesquelles sont portées dans les équations suivantes déduites des absorptions des composants, où St représente la concentration en $\mu\text{g/ml}$ du stilbène, Th celle du thionessal et M celle du monosulfure :

$$\begin{aligned}d_{220} &= 10 \quad St + 3,4 \quad Th \\d_{270} &= 5,5 \quad St + 4,9 \quad Th \\d_{295} &= 6 \quad St + 6,3 \quad Th + 6,6 \quad M\end{aligned}$$

La résolution de ces équations permet de retrouver avec une précision de l'ordre de 2 % les concentrations des constituants introduits dans le mélange.

Etude du mélange réactionnel

Le mélange provenant de la décomposition du sulfure, débarrassé de ses produits volatils, est dissous à chaud dans de l'éthanol absolu puis amené à une dilution convenable, en général $\frac{1}{125\,000}$. L'ensemble des opérations de dilution est effectué en double.

Le spectre d'absorption est relevé et tracé sur papier millimétré. Les trois équations précédentes appliquées à ce spectre conduisent à des valeurs approchées des concentrations M , St et Th .

Les densités optiques correspondant à ces concentrations sont retranchées pour chaque longueur d'onde de celle du mélange. L'absorption restante permet, d'après son aspect en fonction de la longueur d'onde, d'effectuer des retouches sur les concentrations M , St et Th , jusqu'à ce que le résidu soit aussi voisin de zéro que possible. L'aspect de ce dernier permet de repérer d'autres constituants peu absorbants du mélange, mais sans grande précision.

La moyenne des concentrations obtenues à partir des deux dilutions est alors rapportée en quantités à la prise d'essai.

Cette méthode, assez laborieuse, nous donne avec une bonne précision la concentration des trois principaux constituants du mélange.

Ces concentrations sont jointes à celle de l'hydrogène sulfuré déterminée par iodométrie, à celle du toluène calculée à partir de la perte de poids du sulfure chauffé, déduction faite de ce qui revient à l'hydrogène sulfuré et, éventuellement, au benzylmercaptan, et à celle du soufre obtenue de façon approchée par déduction du poids du résidu des poids de sulfure non décomposé, de stilbène et de thionessal.

EXEMPLE.

10 g de monosulfure de dibenzyle sont chauffés au bain métallique à 250° pendant 20 minutes dans un ballon suivi d'un réfrigérant aboutissant à un récipient refroidi dans la glace, lui-même suivi d'un flacon laveur à verre poreux contenant une solution normale d'iode. Un léger vide aide le déplacement du toluène et de l'hydrogène sulfuré. En fin d'opération, une rentrée d'air dans le ballon permet d'en évacuer ces deux composés.

Au bout des 20 minutes, un prélèvement du contenu du ballon, effectué au moyen d'un tube capillaire taré, est dissous à chaud dans l'éthanol puis amené à l'état de dilution choisi : 8 µg/ml.

Le spectre obtenu permet les opérations suivantes, après soustraction de l'absorption due au soufre, qui a été reconnu au cours de la première dilution :

$$d_{211} = 10 \quad \text{St} + 3,4 \text{ Th} = 35$$

$$d_{276} = 5,5 \quad \text{St} + 4,9 \text{ Th} = 22$$

$$d_{310} = 6 \quad \text{St} + 6,3 \text{ Th} + 6,6 \text{ M} = 44$$

ce qui donne, après une légère correction :

$$\text{M} = 3,5 \text{ µg/ml}, \quad \text{St} = 3,2 \text{ µg/ml}, \quad \text{Th} = 0,9 \text{ µg/ml}$$

L'absorption résiduelle se trouve entre 260 et 210 mµ. Elle est très faible.

Le poids du contenu du ballon étant de 7,502 g, il contenait donc :

$$\frac{3,5}{8} \times 7,5 = 3,25 \text{ g de sulfure}$$

$$3 \text{ g de stilbène}$$

$$0,83 \text{ g de thionessal}$$

Les poids de toluène et d'hydrogène sulfuré trouvés d'autre part étant :

0,52 g d'hydrogène sulfuré,

1,98 g de toluène.

Nous récapitulons dans le tableau suivant les quantités de chacune de ces cinq substances, que nous exprimons en pourcentage de molécules par rapport au sulfure mis en œuvre (10 g = 46,7 m.mol.).

Sulfure : 3,25 g = 15,2 m.mol. = 32,5 mol. p. 100

Stilbène : 3 g = 16,6 m.mol. = 35,6 mol. p. 100

Thionessal : 0,83 g = 2,1 m.mol. = 4,9 mol. p. 100

7,08 g

Toluène : 1,98 g = 21,5 m.mol. = 46 mol. p. 100

SH₂ : 0,52 g = 15,3 m.mol. = 32,7 mol. p. 100

Le soufre participe pour environ (les erreurs s'ajoutant pour cette détermination) 7,502 — 7,08 = 0,42 g :

Soufre : 0,42 = 13 m.at. = 28 at. p. 100

AUTRE EXEMPLE.

10 g (46,7 m.mol.) de monosulfure de dibenzyle sont chauffés dans le même appareil que précédemment, à 250° également. Au bout de 10, 20, 30 et 50 minutes, le chauffage est interrompu : le ballon est pesé et un prélèvement effectué à l'aide d'un tube capillaire taré ; la solution d'iode est titrée. Des corrections sont appliquées pour tenir compte des prélèvements précédents.

Sans répéter toutes les opérations intermédiaires, nous indiquerons seulement le nombre de molécules de chaque corps trouvé et rapporté à 100 molécules de monosulfure mis en jeu et la précision avec laquelle sont vérifiées les deux équations de décomposition.

Pour chaque dosage, des contrôles portent sur :

— le poids total, comparé à celui de la somme des constituants trouvés,

— le nombre total de noyaux benzéniques, qui doit être égal à 200.

Temps de chauffage en minutes	10	20	30	50
Sulfure restant.....	81	38	3	0
Stilbène	12,5	31,6	45,5	
Thionessal	1,8	3,8	7,3	
Hydrogène sulfuré	15	21,4	39	
Toluène	9,4	50,8	71	71

Ce tableau permet de suivre l'évolution des différents produits au cours de la décomposition du sulfure.

Remarquons que ce mode de chauffage discontinu se prête mal à l'estimation de la quantité de toluène formée. Ainsi, dans le premier temps, une partie de celui-ci reste dissoute dans le mélange formé par les autres produits de la décomposition et viendra s'ajouter à celui qui est formé dans le temps suivant.

De même, la durée de la décomposition est allongée par suite des refroidissements intervenant au moment de chaque prise d'essai.

Les résultats du tableau précédent sont rapportés, par un nouveau calcul, à 100 molécules de sulfure *décomposé*. Ce sont ceux qui sont mentionnés dans la partie théorique.

CHAPITRE V

HYPOTHÈSES DE MÉCANISME RÉACTIONNEL POUR LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU MONOSULFURE DE DIBENZYLE

A. — GÉNÉRALITÉS

L'étude de la décomposition thermique du monosulfure de dibenzyle nous a amené aux conclusions suivantes :

100 mol. de sulfure fournissent à 250° :

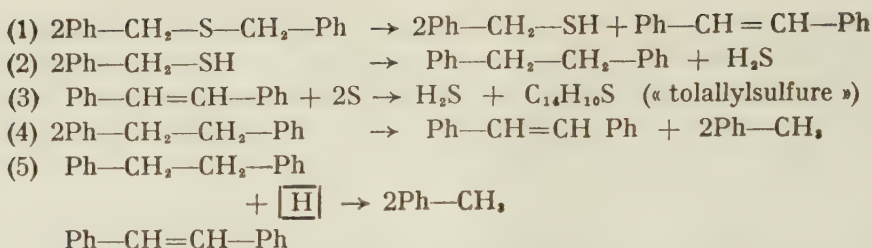
toluène	≈ 70 molécules,
stilbène	≈ 65 molécules dont les 3/4 environ peuvent être transformés en thionessal. Soit 49 mol.
Hydrogène sulfuré	≈ 30 molécules auxquelles il faut ajouter celles provenant de la transformation du stilbène en thionessal,
Soufre	non déterminé, mais le calcul permet d'envisager la formation d'un peu plus de 70 atomes,
benzylmercaptan bibenzyle tétraphényl-1,2,3,4-butane	} quantités très faibles et inconstantes,
Aldéhyde thiobenzoïque	
	non identifié, mais présence soupçonnée.

A partir de ces données, il nous faut maintenant rechercher le mécanisme réactionnel qui peut les justifier.

Nous examinerons d'abord les hypothèses proposées par nos devanciers dans cette voie, puis, devant leur insuffisance, nous en imaginerons d'autres.

B. — HYPOTHÈSE DE FORST

La première explication relative à la décomposition thermique du monosulfure de dibenzyle a été proposée par FORST (25). Elle est illustrée par les équations suivantes :



Cela justifie les divers produits isolés par cet auteur, en particulier le benzylmercaptan et le bibenzyle. Mais la lecture du mémoire permet aisément de se rendre compte que le sulfure employé était très impur et, d'autre part, aucune justification des équations proposées n'est donnée.

Nos essais nous ont montré que (chapitre III) :

- l'équation (2) ne correspond pas à la réalité ;
- l'équation (4) ne peut se réaliser qu'au-dessus de 500° ;
- il ne se forme pas de « tolallylsulfure ».

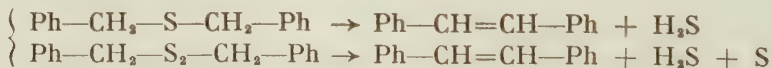
En ne conservant de cette hypothèse que l'équation (1), le rendement en toluène que nous avons obtenu est de beaucoup supérieur à celui que fournit le mercaptan dans les mêmes conditions.

En conclusion, cette première hypothèse ne nous paraît pas devoir être retenue comme base de départ.

C. — HYPOTHÈSE DE FROMM ET ACHERT

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, le travail ultérieur de FROMM et ACHERT est à observer de beaucoup plus près.

Pour eux, selon leurs propres termes, « le premier produit organique de décomposition du sulfure de benzyle, aussi bien que du disulfure est le stilbène » :



A partir de ces produits « primaires » de la décomposition pourraient alors se développer des réactions « secondaires » qu'ils énumèrent :

- a) le soufre agit facilement sur le stilbène pour le transformer en thionessal ;
- b) ce dernier peut être également formé par action de l'hydrogène sulfuré sec, pendant quelques heures, sur du stilbène chauffé à environ 260°. (Nous avons montré que son importance est négligeable.)
- c) l'hydrogène sulfuré étant un réducteur puissant à haute température, une réaction du même ordre peut aboutir uniquement à la formation de toluène :

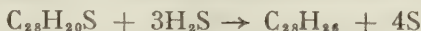


(cette réaction aussi est négligeable à la température observée) ;

d) il est également possible que les mêmes produits de départ conduisent au tétraphénylbutane :



mais il est plus probable que ce dernier se forme à partir du thionessal, désulfuré par l'hydrogène sulfuré à température élevée :



Ce qui se passe effectivement lorsque du thionessal est traité à 260° par de l'hydrogène sulfuré.

Mais après avoir envisagé toutes ces possibilités, FROMM et ACHERT les rejettent, concluant « qu'en réalité, l'agent réducteur est l'hydrogène à l'état naissant ». Dans le cas du monosulfure de dibenzyle, ils donnent alors le schéma d'ensemble :



cet hydrogène réduit le stilbène en toluène et le thionessal en tétraphénylbutane :



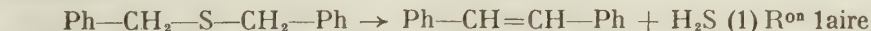
Dans le cas du disulfure de dibenzyle, les choses sont compliquées par l'action du soufre (formé lors de la décomposition initiale du disulfure) sur le stilbène, pour former du thionessal :



Pour simplifier l'ensemble des réactions, nous considérerons :

1. uniquement le cas du monosulfure de dibenzyle,
2. que la formation de tétraphénylbutane, toujours peu importante, peut être négligée.

Le phénomène global est alors résumé par une séquence de trois réactions :



Cet ensemble peut-il justifier les résultats expérimentaux ?

1. Qualitativement.

a) L'hydrogène sulfuré est un produit « primaire » qui apparaît dès le début de la décomposition, ce qui est en accord avec l'expérience.

b) A aucun moment ne se forme ni n'intervient de soufre élémentaire ; or, très fréquemment, nous en avons caractérisé parmi les produits de décomposition. Il y a sur ce point, opposition avec l'expérience.

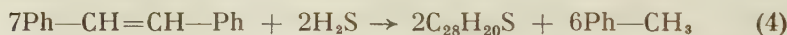
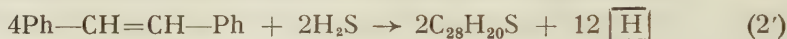
2. Quantitativement.

La réaction dont nous devons démontrer la réalité, c'est la réaction primaire (1) qui représente la décomposition princeps du sulfure. Il est possible d'imaginer que, dans des conditions idéales, ce soit la seule qui se développe : la quantité de stilbène formé est alors maximale et correspond à 100 mol. pour 100 mol. de sulfure décomposé. Cette proportion ne peut donc en aucun cas être dépassée.

En fait, l'expérience montre que cette réaction primaire est *toujours* accompagnée des réactions secondaire et tertiaire puisque, constamment, prennent naissance du toluène et du thionessal. Formés à partir du stilbène, ces corps viennent en diminuer le rendement.

Mais, là encore, le calcul doit nous permettre de reconstituer « le stock » initial de stilbène apporté par la réaction primaire.

Le toluène ne peut prendre naissance que par le jeu successif des réactions (2) et (3), et la quantité optimale en est obtenue par un couplage stoechiométrique des équations (2) et (3) suivant l'équation (4) :



La formation de 6 mol. de toluène consomme donc 7 mol. de stilbène. Cela posé, rappelons les résultats moyens obtenus p. 54 :

100 mol. de sulfure fournissent :

toluène : 70 mol.

stilbène : 50 mol.

thionessal : 7,5 mol.

H₂S : 45 mol.

Ce qui correspond à une formation initiale de stilbène de :

$$50 + \frac{70 \times 7}{6} = 50 + 82 = 132 \text{ mol.}$$

Or nous avons vu que la réaction primaire ne peut en apporter que 100 au maximum. Il y a là une contradiction flagrante entre la théorie et l'expérience.

Cette opposition se confirme en prenant en considération le thionessal : d'après l'équation (4), l'élaboration de 6 molécules de toluène exige celle, préalable, de 2 molécules de thionessal, ce qui entraîne un rapport moléculaire :

$$\frac{\text{thionessal}}{\text{toluène}} = \frac{2}{6} = \frac{1}{3}.$$

Cette équation (4) traduit de plus une utilisation optimale de la réaction (2), celle-ci pouvant fort bien se développer sans être intégrée-

lement exploitée par la réaction (3), ce qui a alors pour effet d'augmenter le rapport dont la valeur devient alors :

$$\frac{\text{thionessal}}{\text{toluène}} \geq \frac{1}{3}.$$

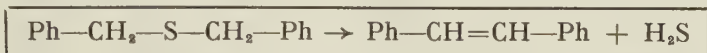
Les résultats expérimentaux rappelés ci-dessus donnent :

$$\frac{\text{thionessal}}{\text{toluène}} = \frac{7,5}{70} = 0,107.$$

Le désaccord persiste.

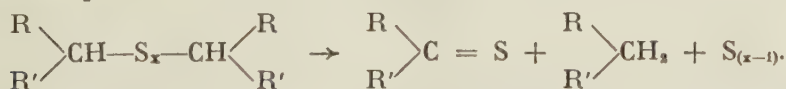
3. Conclusion.

La présence fréquente de soufre dans les produits de la décomposition thermique du monosulfure de dibenzyle, d'une part, le désaccord flagrant entre la théorie et l'expérience sur le plan quantitatif, d'autre part, nous amènent à ne pas admettre l'hypothèse avancée par FROMM et ACHERT qui proposent comme réaction princeps de la décomposition du sulfure :

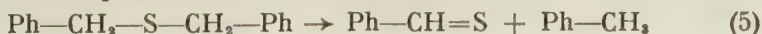


D. — AUTRE MÉCANISME ENVISAGÉ

Le mécanisme que nous venons d'examiner fait largement appel à des réactions d'hydrogénation pour justifier la formation du toluène. Nous ne pensons pas que cela corresponde à la réalité, étant donné la durée de l'ensemble des réactions qui peut être de l'ordre de 5 à 6 minutes, à température suffisante. Nous l'avons d'ailleurs rejeté car incapable de justifier les résultats quantitatifs. Il nous faut alors en imaginer un autre. Pour trouver un fil conducteur à notre travail, nous nous sommes reportés au travail de MOREAU (9) sur la décomposition du disulfure de dibenzhydryle, et à celui de SCHÖNBERG, relatif au monosulfure de dixanthyle (10). Ces sulfures se scindent par chauffage en une molécule de thione et une de carbure, avec, éventuellement, libération de soufre élémentaire (disulfure) ce qui peut être représenté schématiquement par :



Transposée au monosulfure de dibenzyle, cette conception fait de l'aldéhyde thiobenzoïque et du toluène les premiers produits formés lors de la décomposition thermique du sulfure :



Toutes les autres substances isolées ne seraient plus que le résultat de réactions secondaires se développant à partir du toluène et de l'aldé-

hyde thiobenzoïque à la température de décomposition du sulfure, soit pratiquement entre 240° et 300°.

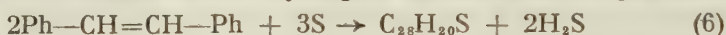
Essayons d'imaginer *a priori* ce qu'elles peuvent être :

1. Nous avons vu que le thial est instable dans ces conditions et se désulfure pour engendrer du stilbène (32, 22, 35, 45) et du soufre.

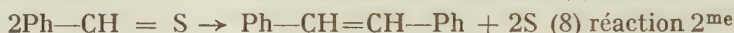
2. Le soufre ainsi libéré peut agir sur le toluène ; mais cette réaction est très lente dans nos conditions expérimentales. En effet, d'après ARONSTEIN et VAN NIEROP (29), elle exige 10 jours en tube scellé à 250-300°. Elle fournit alors du stilbène et de l'hydrogène sulfuré.

Même si elle débutait dans les quelques minutes nécessaires à la décomposition du sulfure, son effet serait quantitativement négligeable.

3. Par contre, il est certain que le soufre va réagir sur le stilbène en formant du thionessal et de l'hydrogène sulfuré. Selon l'équation :



Ces considérations nous amènent à schématiser la décomposition thermique du monosulfure de dibenzyle par la suite des réactions :



Cet ensemble justifie donc aussi bien que celui de FROMM et ACHERT les résultats expérimentaux qualitatifs et peut, par suite, servir d'hypothèse de travail.

Cette hypothèse est-elle capable, mieux que la précédente, de justifier les résultats expérimentaux ?

1. Qualitativement.

a) L'hydrogène sulfuré est un produit « tertiaire » n'apparaissant qu'en fin de réaction. L'expérience localise pourtant le dégagement de ce composé dès le début de la décomposition.

En fait, il provient de l'action du soufre sur le stilbène, qui donne simultanément du thionessal. Dans nos expériences, nous avons toujours noté la présence de ce dernier composé. Il est possible d'admettre que, très rapidement, stilbène et soufre sont en présence, ce qui pourrait justifier le dégagement précoce d'hydrogène sulfuré.

Néanmoins, nous avons effectué une décomposition du sulfure à une température légèrement inférieure à 200° : elle est alors très lente mais se traduit par un dégagement d'hydrogène sulfuré, alors qu'à cette température, le soufre ne réagit pas avec le stilbène. Il est donc établi que la décomposition proprement dite dégage de l'hydrogène sulfuré, en dehors de la réaction « tertiaire », ce qui va à l'encontre de l'hypothèse émise.

b) Le toluène est un produit « primaire » qui apparaît dès le début de la décomposition, ce que confirme l'expérience.

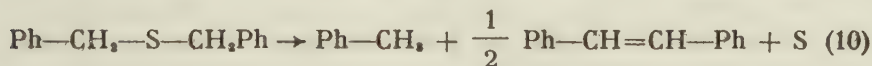
c) Du soufre apparaît et joue un rôle important. Son isolement fréquent dans les produits de décomposition confirme sur ce point l'hypothèse émise.

d) L'aldéhyde thiobenzoïque n'a été envisagé dans aucun travail relatif à la décomposition thermique du monosulfure de dibenzyle. Dans le mécanisme que nous examinons, il apparaît au contraire comme une substance clé ; il est donc important de pouvoir le caractériser. Cela s'avère *a priori* difficile étant donné sa décomposition très rapide en stilbène et soufre à la température de nos expériences. De plus, sous ses formes polymérisées, seules stables, il ne donne pas de réactions nettement différenciées de celles des autres produits en présence.

Nous n'avons pu apporter aucune preuve de sa formation, sinon, tout au plus, un faisceau de présomptions.

2. Quantitativement.

La réaction primaire de décomposition (représentée par l'équation (1)) ne nous paraît pas saisissable en raison de la décomposition rapide du thiobenzaldéhyde en stilbène selon (8). Il nous faut donc raisonner comme équation de départ sur l'ensemble des réactions (7) et (8), soit l'équation (10) :



La réaction (9) peut alors se développer progressivement, ce qui est conforme à l'expérience puisque la quantité de thionessal augmente, aux dépens de celle de stilbène, avec la durée de chauffage.

Par contre :

a) Le toluène, formé dès le départ, ne subit pas de variations quantitatives par la suite : l'expérience le vérifie. Par contre, il devrait y en avoir 100 mol. pour 100 mol. de sulfure décomposé : nous n'en trouvons pas plus de 70.

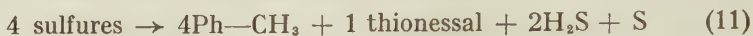
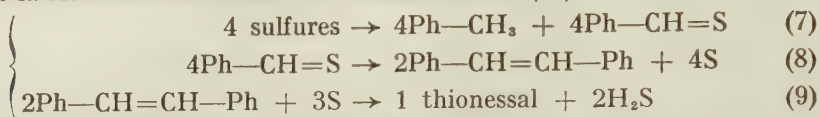
b) Le stilbène, lui, est engendré très tôt dans la suite des réactions et à raison de 50 mol. pour 100 de sulfure décomposé au maximum. Compte tenu de celui transformé en thionessal, nous en trouvons à peu près constamment 65 mol.

c) L'hydrogène sulfuré a, dans cette hypothèse, une origine unique : la réaction tertiaire. Il est donc engendré, simultanément au thionessal, à raison de 2 mol. pour une de celui-ci.

Les résultats expérimentaux rappelés page 54 indiquent que, pour 7,5 mol. de thionessal, il s'est dégagé 45 mol. d'hydrogène sulfuré, soit 30 de trop.

d) Si le chauffage est poursuivi assez longtemps, la réaction (8) libère assez de soufre pour que tout le stilbène formé soit transformé

en thionessal. Le couplage intégral des équations (7), (8) et (9) indique alors la formation maximale de thionessal selon (11) :



La réaction (8) n'étant pas le plus souvent parachevée, le rapport moléculaire du thionessal au toluène ne peut dépasser :

$$\frac{\text{thionessal}}{\text{toluène}} = \frac{1}{4} = 0,25.$$

Or, dans un essai décrit page 52 nous avons trouvé que 75 % du stilbène est transformé en thionessal. La quantité de « stilbène total » oscillant autour de 65 molécules pour 100 de sulfure décomposé, cela correspond à :

$$64 \times 0,75 = 49 \text{ mol. de thionessal}$$

Le rapport moléculaire avec le toluène s'établit alors à :

$$\frac{\text{thionessal}}{\text{toluène}} = \frac{49}{70} = 0,7.$$

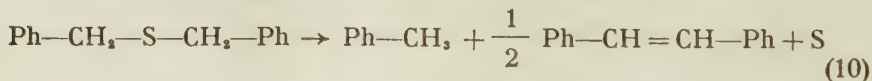
Ce qui est bien supérieur à ce que prévoit la théorie. Si nous ajoutons que cette dernière prévoit une « thiofénisation » totale du stilbène, alors que nous n'avons jamais pu l'observer supérieure au taux de 75 %, le désaccord avec l'expérience est encore accentué.

3. Conclusion.

Pas plus que l'hypothèse de FROMM et ACHERT, celle que nous venons d'examiner, et qui représente la décomposition initiale par l'équation (7) :



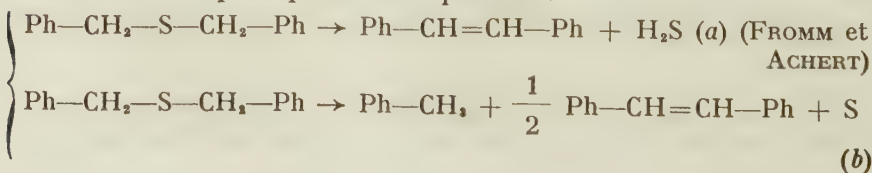
ou, à un stade plus avancé mais mieux saisissable :



n'est capable de justifier les résultats expérimentaux, aussi bien sur le plan qualitatif que sur le plan quantitatif.

E. — PREMIÈRE CONCLUSION

Nous venons d'examiner deux hypothèses sur le mécanisme de la décomposition du monosulfure de dibenzyle, qui donnent respectivement comme réactions princeps de décomposition :



Ni l'une, ni l'autre ne peuvent être retenues pour justifier les résultats expérimentaux.

Parmi ces derniers, un point nous paraît particulièrement net : le thionessal semble bien n'être qu'un produit secondaire résultant de la « thiofénisation » du stilbène sous l'action du soufre.

Dans des essais conduits rapidement et à température assez basse, il ne se forme qu'en quantité très faible (2 mol. par 100 de sulfure décomposé). A 300°, et au bout de 30 mn, il atteint 49 mol. (dans la benzo-phénone).

Nous conserverons donc cette partie de la seconde hypothèse examinée et raisonnerons sur le rendement en « stilbène total » (thionessal ramené à son stilbène d'origine) et l'hydrogène sulfuré engendré uniquement par la décomposition (celui résultant de la thiofénisation du stilbène étant défalqué du total).

Nous avons, dès lors, à expliquer la formation, à partir de 100 mol. de sulfure décomposé, de :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{toluène} \simeq 70 \text{ mol.} \\ \text{stilbène} \simeq 65 \text{ mol.} \\ \text{H}_2\text{S} \simeq 30 \text{ mol.} \end{array} \right\} \text{ chiffres } \textit{moyens} \text{ à } 250^\circ$$

Ces résultats nous donnent d'ailleurs exactement le sort des 200 restes

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}$ du monosulfure.

$$\left. \begin{array}{l} 70 \text{ en toluène} \\ 130 \text{ en stilbène} \end{array} \right\} = 200$$

Ils ne nous indiquent par contre que celui de 30 atomes de soufre sur les 100 de départ.

Si nous conservons l'équation de départ (b) elle justifie l'utilisation de :

$$70 \text{ mol. de sulfure, fournissant } \left\{ \begin{array}{l} 70 \text{ mol. de toluène} \\ 35 \text{ mol. de stilbène} \\ 70 \text{ atomes de soufre} \end{array} \right.$$

Il reste à déterminer le sort de :

$$30 \text{ mol. de sulfure, qui ont fourni } \left\{ \begin{array}{l} 30 \text{ mol. de stilbène} \\ (65 - 35) \\ 30 \text{ mol. de H}_2\text{S} \end{array} \right.$$

Ce qui se traduit exactement par l'équation (a).

Nous en arrivons à cette conclusion inattendue que la décomposition initiale du monosulfure de dibenzyle peut se faire suivant deux modes représentés par les équations (a) et (b).

La vérification des résultats expérimentaux devient alors quantitativement rigoureuse.

Il y a même plus : la décomposition partielle selon (a) fournit 70 atomes de soufre qui, d'après l'équation :



peuvent transformer en thionessal

$$\frac{70 \times 2}{3} \simeq 47 \text{ mol. de stilbène}$$

soit une proportion du stilbène total de :

$$\frac{47 \times 100}{65} = 72 \text{ \%}.$$

Nous avons trouvé un taux maximal de 75 % environ. L'accord de la théorie et de l'expérience se poursuit jusque là.

Nous avons effectué ces vérifications sur des chiffres moyens. Précisons-les par deux exemples précis.

1^{er} EXEMPLE. — A 250°, les 100 molécules de sulfure décomposé ont fourni :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{toluène} & : 69 \text{ molécules} \\ \text{stilbène} & : 53 \text{ molécules} \\ \text{thionessal} & : 7,3 \text{ molécules} \\ \text{H}_2\text{S} & : 49 \text{ molécules} \end{array} \right.$$

Les 7,3 molécules de thionessal ont consommé 14,6 molécules de stilbène et ont dégagé 14,3 molécules d'hydrogène sulfuré. La décomposition a donc livré au départ :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{toluène} & : 69 \text{ molécules} \\ \text{stilbène} & : 67,6 \text{ molécules} \\ \text{H}_2\text{S} & : 34,4 \text{ molécules} \end{array} \right.$$

La décomposition selon (b) a donné, à partir de 69 molécules de sulfure :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{toluène} & : 69 \text{ molécules} \\ \text{stilbène} & : 34,5 \text{ molécules} \end{array} \right.$$

L'autre mode de décomposition, selon (a), se traduit par :

$$\begin{aligned} (100 - 69) \text{ sulfures} &\rightarrow (67,6 - 34,5) \text{ stilbène} + 34,4 \text{ H}_2\text{S} \\ 31 \text{ sulfures} &\rightarrow 33,1 \text{ stilbène} + 34,4 \text{ H}_2\text{S} \end{aligned}$$

2^e EXEMPLE. — A 250°, 100 molécules de sulfure décomposé ont fourni :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{toluène} & : 73 \text{ molécules} \\ \text{stilbène} & : 47 \text{ molécules} \\ \text{thionessal} & : 7,5 \text{ molécules} \\ \text{H}_2\text{S} & : 40 \text{ molécules} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{stilbène total} = 62 \text{ mol.} \\ \text{H}_2\text{S de la déc.} = 25 \text{ mol.} \end{array}$$

La décomposition selon (b) :

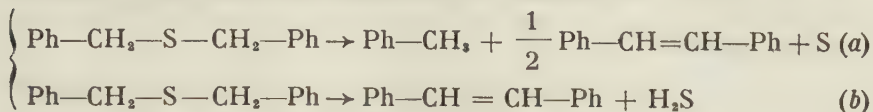
$$73 \text{ sulfures} = 73 \text{ toluènes} = 36,5 \text{ stilbènes}$$

Il reste pour l'autre mode (a) :

$$\begin{aligned} (100 - 73) \text{ sulfures} &\rightarrow (62 - 36,5) \text{ stilbène} + 25 \text{ H}_2\text{S} \\ 27 \text{ sulfures} &\rightarrow 25,5 \text{ stilbène} + 25 \text{ H}_2\text{S} \end{aligned}$$

Les résultats sont vérifiés correctement aux erreurs expérimentales près.

En bref, les résultats expérimentaux nous conduisent à conclure que la décomposition du monosulfure de dibenzyle se produit suivant deux processus représentés par les deux équations :



Par la suite, une réaction secondaire se développe aux dépens du stilbène et du soufre :



La plupart des résultats expérimentaux sont ainsi justifiés, qualitativement et quantitativement, en s'en tenant cependant aux produits principaux de la décomposition.

Quelques produits isolés, en petite quantité, n'apparaissent pas dans ce bilan : benzylmercaptan, bibenzyle, composé coloré en rose.

De plus le mécanisme intime de la décomposition n'est pas précisé très nettement.

Nous allons alors examiner une hypothèse plus générale, avancée par plusieurs auteurs à propos d'autres sulfures, celle d'une dissociation initiale du sulfure en radicaux libres.

F. — HYPOTHÈSE PLUS GÉNÉRALE

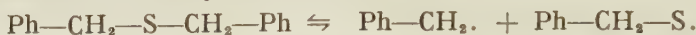
De la compilation de mémoires relatifs à la décomposition thermique de sulfures organiques, on peut tirer une hypothèse générale sur le mécanisme de ce phénomène, hypothèse avancée à propos de cas particuliers, confusément admise par de nombreux auteurs, mais jamais prise comme base de départ pour une étude générale. C'est d'ailleurs dans le but de la vérifier que le présent travail a été entrepris.

Le phénomène initial serait une scission du sulfure en radicaux libres, soufrés *et* non soufrés. Par une suite de remaniements : dismutations, dimérisations... se forment des produits dont les uns, stables dans les conditions expérimentales mises en œuvre, peuvent être caractérisés, dont les autres, instables, continuent à évoluer sous l'influence de la chaleur. A ces réactions, déjà loin d'être simples, se superposent des réactions secondaires à partir de certaines de ces substances, soit avec le soufre, soit entre elles, qui masquent encore ce qui revient à la décomposition proprement dite. En ajoutant que l'évolution même des radicaux libres formés au début dépend de leur constitution, il faut se rendre à l'évidence que, dès ce moment, apparaît le cas particulier. C'est très probablement à tous ces faits qu'il faut attribuer l'apparence hétéroclite des résultats obtenus dans cette branche de la chimie des dérivés soufrés.

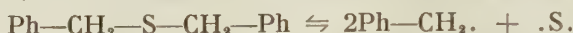
Notre but est donc ici de vérifier si une telle théorie peut expliquer et relier tous les faits expérimentaux que nous avons recueillis.

La dissociation princeps du monosulfure en radicaux libres peut s'effectuer, *a priori*, suivant les modalités suivantes, qui sont toutes deux à étudier :

1. rupture d'une liaison soufre-carbone avec formation simultanée de radicaux libres benzyle et benzylthiyle :

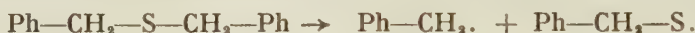


2. rupture des deux liaisons rattachant le soufre au reste de la molécule, avec formation de radicaux benzyle et de biradicaux $\cdot\text{S}\cdot$:



Instables à l'état libre, ces radicaux peuvent se « stabiliser » par dismutation, dimérisation ou polymérisation. Nous ne nous arrêtons pas, bien entendu, à leur recombinaison qui atteint le même but, mais sans apporter de modifications au système.

a) Premier mode de dissociation.

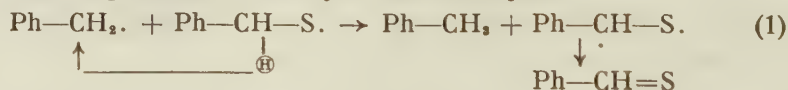


1. Réactions entre radicaux différents.

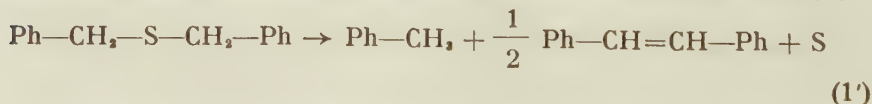
Il ne peut s'agir ici que de dismutations, c'est-à-dire d'un transfert d'hydrogène de l'un des radicaux vers l'autre. Il peut se faire de deux façons :

a) du radical benzylthiyle vers le radical benzyle :

Une telle dismutation aboutit à la formation de toluène et d'un biradical correspondant à l'aldéhyde thiobenzoïque :



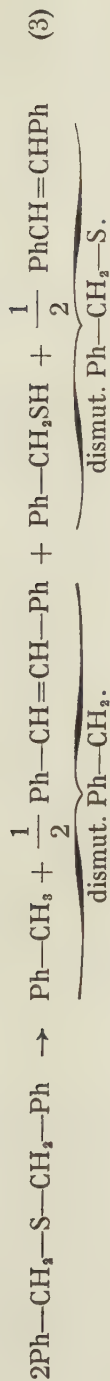
En tenant compte de la décomposition thermique du thial en stilbène et soufre, nous parvenons, à un stade plus avancé, à l'équation (1') :



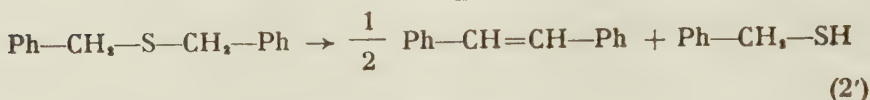
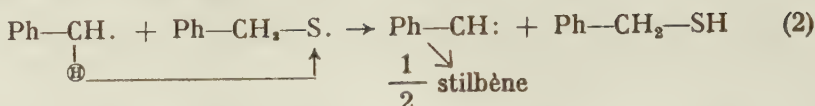
Nous retrouvons exactement les deux premières équations évoquées dans la seconde hypothèse que nous avons examinée.

b) Du radical benzyle vers le radical benzylthiyle.

Ce dernier est alors hydrogéné en benzylmercaptan tandis qu'apparaît un biradical benzényle dont la dimérisation en stilbène est vraisem-



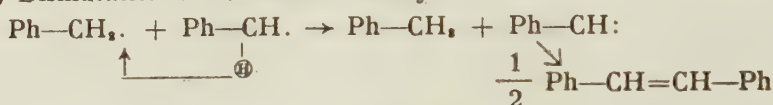
blement immédiate :



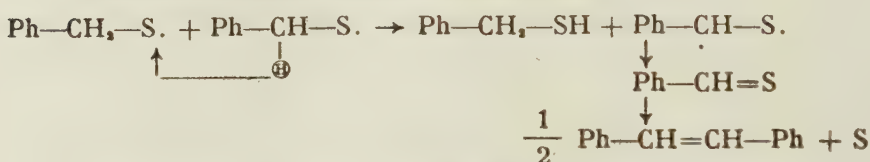
2. Réactions entre radicaux identiques.

Entre radicaux identiques, il faut tenir compte de dismutations et de dimérisations.

a) Dismutation entre radicaux benzyle :



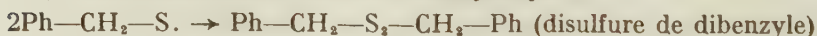
b) Dismutation entre radicaux benzylthiyle :



c) Dimérisation entre radicaux benzyle :

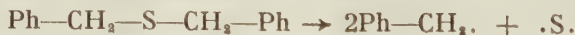


d) Dimérisation entre radicaux benzylthiyle :



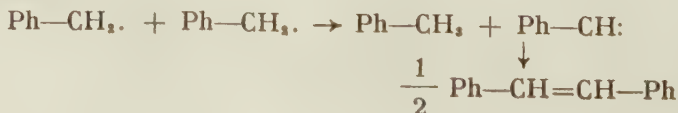
Comme la dissociation du sulfure engendre autant de radicaux benzyle que de radicaux benzylthiyle, les quatre évolutions que nous venons de suivre sont nécessairement couplées deux à deux, ce qui donne, à partir du sulfure, quatre nouvelles équations de décomposition (voir p. 75) :

b) Second mode de dissociation.

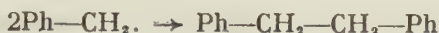


Le second mode de dissociation possible du monosulfure de dibenzyle fournit des radicaux benzyle et des radicaux $\cdot\text{S}\cdot$. Ces derniers se stabilisent en soufre élémentaire S_x . De leur côté, les radicaux benzyle vont se stabiliser par :

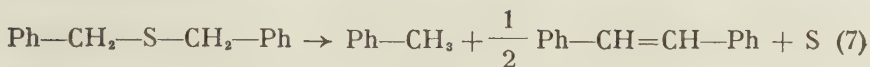
a) dismutation :



b) dimérisation :



Ce qui se traduit, à partir du sulfure, par deux nouvelles équations de décomposition :



C. — CONCLUSION

Du point de vue qualitatif, cette dernière hypothèse plus générale justifie bien les faits expérimentaux observés. Elle fait apparaître certains composés isolés expérimentalement : toluène, stilbène, bibenzyle, soufre, benzylmercaptan, auxquels il faut ajouter un nouveau : le disulfure de dibenzyle.

Par contre, elle ne signale la formation ni de thionessal, ni d'hydrogène sulfuré. Tous deux peuvent apparaître par action secondaire du soufre sur le stilbène. Dans cette éventualité, l'hydrogène sulfuré n'apparaît pas comme un produit primaire de la décomposition : il peut cependant se former dès la décomposition annoncée par réactions du soufre sur le benzylmercaptan et sur le bibenzyle, toutes deux beaucoup plus faciles et rapides que celles du soufre sur le stilbène.

Enfin, le thiobenzaldéhyde prend la place que nous lui avons attribuée au cours de la seconde hypothèse.

Avant d'examiner une vérification quantitative, qui s'avère difficile en raison du nombre d'équations initiales, nous préciserons, au cours du prochain chapitre, un certain nombre de points qui nous permettront bien des simplifications.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

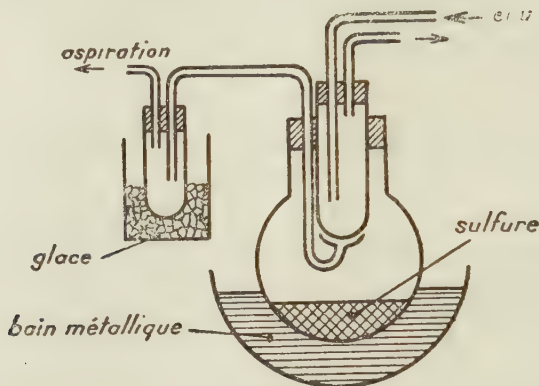
1. Localisation dans le temps de la formation du toluène et de l'hydrogène sulfuré.

Nous avons utilisé pour cela le dispositif représenté sur la figure ci-contre. Le toluène est mis en évidence par sa condensation sur les parois du tube intérieur refroidi, l'hydrogène sulfuré par le noircissement d'un papier imprégné d'acétate de plomb appliqué contre ce même tube.

Nous n'avons pu, au cours de nombreux essais conduits à des températures différentes, établir de décalage significatif entre les formations de ces deux composés.

2. Mise en évidence de la formation de soufre élémentaire.

Très fréquemment, après épuisement systématique du résidu de distillation par l'éthanol, il reste une poudre jaune sale, peu soluble dans l'éthanol, soluble dans les solutions concentrées de sulfure de sodium et brûlant à l'air avec dégagement d'anhydride sulfureux.



3. Essai de mise en évidence d'aldéhyde thiobenzoïque.

a) Par voie physique.

Un premier indice de sa formation est son odeur extrêmement désagréable, lorsqu'il est à l'état de monomère. On la perçoit facilement en chauffant l'un quelconque de ses polymères. Cette odeur caractéristique se retrouve souvent au début de la décomposition du sulfure. Mais ce n'est là qu'un caractère subjectif insuffisant à constituer une preuve.

Un second indice est fourni par la coloration rose puis rouge qui apparaît au début du chauffage du sulfure ou de l'un quelconque des polymères du thial (de façon beaucoup plus intense dans ce dernier cas). Dans les deux cas, le spectre d'absorption présente un maximum pour la même longueur d'onde (voir fig. 7).

Ainsi qu'on peut le voir sur les courbes marquées 5, 10, 15, 25 et 30 (ces nombres représentent le temps de chauffage en minutes à 250°), relatives au monosulfure de dibenzyle, la substance responsable de l'absorption à 502 m μ apparaît en quantité croissante, puis disparaît au cours du chauffage. Cette substance n'est pas le thial lui-même mais un de ses produits de transformation.

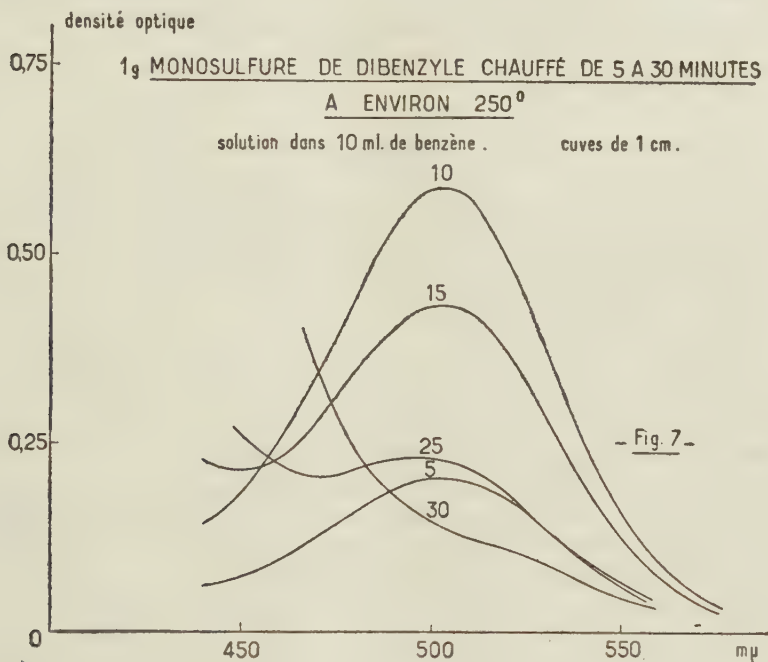
Nous avons trouvé le même spectre d'absorption en chauffant du thial seul, ou mieux, en présence d'une trace d'acide sulfurique.

Nous avons essayé sans succès de précipiter le thial sous sa forme très peu soluble en faisant agir sur le sulfure chauffé soit l'acide chlorhydrique, soit une trace d'iode.

b) *Par voie chimique.*

Nous avons essayé de caractériser le thial à l'aide d'un réactif chimique. Etant donné l'instabilité du thial à la température mise en jeu, nous avons travaillé sur du sulfure chauffé très peu de temps et refroidi brusquement :

4,28 g (0,02 mol) de sulfure sont portés 3 minutes à 250° dans un tube à essais. Le produit de ce chauffage est un liquide rouge qui se prend partiellement en masse par refroidissement. Une filtration sur filtre de



Büchner permet de séparer un liquide rouge visqueux. Après repos à l'air libre, afin de laisser évaporer le toluène, de nouveaux cristaux de sulfure sont séparés par filtration. C'est dans le liquide résultant, contenant du sulfure non décomposé, du stilbène dissous et divers produits, soufrés ou non, que nous avons essayé de caractériser le thial plus ou moins polymérisé, mais sans succès.

CHAPITRE VI

MÉCANISME DÉFINITIF PROPOSÉ POUR LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU MONOSULFURE DE DIBENZYLE

A. — INTRODUCTION

La dernière hypothèse que nous avons examinée pour expliquer la décomposition thermique du monosulfure de dibenzyle fait appel à une dissociation initiale de celui-ci en radicaux libres.

Avec les moyens dont nous disposons, nous ne pouvons espérer les mettre en évidence.

En tenant compte de leur évolution immédiatement prévisible, nous sommes arrivés à huit équations mettant en jeu des produits « saisissables », pour représenter la décomposition du monosulfure.

Celles-ci font apparaître des composés comme :

1. Le thiobenzaldéhyde, dont nous avons bien soupçonné l'existence, mais sans pouvoir le caractériser expérimentalement. Afin d'étayer cette hypothèse finale, nous avons tenté de le faire par un procédé indirect utilisant la réaction de WILLGERODT-KINDLER.

2. Le bibenzyle, le benzylmercaptan, que nous avons bien caractérisés, mais en quantités infimes, qui nous les ont fait négliger par la suite. Un complément d'étude sur leur comportement nous a paru nécessaire.

3. Le disulfure de dibenzyle dont nous n'avions pas même envisagé l'intervention.

Nous avons également cherché à justifier davantage la réalité de radicaux par l'étude de la décomposition du monosulfure de dibenzyle en présence de cuivre et par celle de la décomposition d'un sulfure mixte.

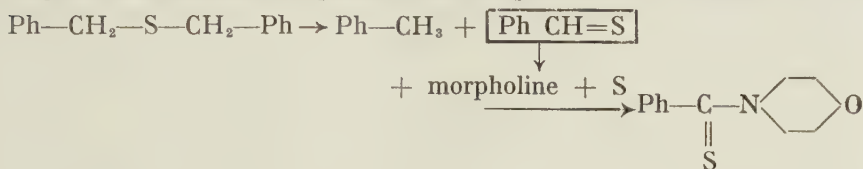
Les fruits de ces recherches nous ont à tout le moins permis d'apporter quelques simplifications aux huit équations de décomposition du monosulfure.

B. — RÉACTION DE WILLGERODT-KINDLER

Pour tâcher de mettre en évidence la formation de thiobenzaldéhyde, nous aurons recours à la réaction de WILLGERODT-KINDLER qui, nous

l'avons vu, permet de transformer un polymère linéaire du thiobenzaldéhyde en thiobenzomorpholide avec un rendement de 60 %.

A vrai dire, notre première idée était, au moyen de cette réaction, de « saisir » le thial au moment même de sa formation, c'est-à-dire de la décomposition du sulfure. Pour cela, pensions-nous, il suffirait de provoquer cette dernière en présence de morpholine et de soufre :



Une difficulté se présente d'emblée pour la réalisation de ce projet : la décomposition du sulfure ne commence qu'à 185° et n'est rapide que vers 250°. Or, dans les conditions de la réaction de WILLGERODT-KINDLER telle que nous la pratiquons, la température varie entre 135 et 190°, ce qui est insuffisant pour entraîner une décomposition notable du sulfure. C'est ce qui nous a conduit à opérer sur un sulfure préalablement décomposé par chauffage ou, plus exactement, sur la partie liquide visqueuse qui en provient.

Celle-ci est chauffée une demi-heure à douce ébullition en présence de morpholine et de soufre. Des produits de la réaction, il est possible d'extraire 0,36 g de thiobenzomorpholide (à partir de 4,28 g de sulfure).

Au moment de conclure que la formation de ce dernier traduit la présence d'aldéhyde thiobenzoïque dans le mélange étudié, un doute se fait jour dans notre esprit. Le mélange renferme une petite quantité de sulfure de dibenzyle non décomposé. N'est-ce pas lui qui est à l'origine du thiobenzomorpholide, ainsi qu'il semble ressortir d'un travail de MACMILLAN et KING (46) ?

Etudiant le mécanisme de la réaction de WILLGERODT-KINDLER, ces auteurs supposent qu'un disulfure est un intermédiaire conduisant au thiomorpholide. En particulier, ils affirment que le disulfure de dibenzyle chauffé à 200° avec du soufre seul, ou avec de la morpholine seule, reste inchangé ; par contre, après 2 heures de chauffage à reflux ($T = ?$) en présence de morpholine *et* de soufre (conditions de la réaction de WILLGERODT-KINDLER), il est attaqué et conduit à du thiobenzomorpholide. Bien que le rendement ne soit pas noté, cela semble indiquer, dans ces conditions, une attaque du disulfure sans que sa décomposition thermique même puisse être invoquée (d'après FROMM et ACHERT) ; elle n'a lieu qu'au-dessus de 270° (26).

N'en va-t-il pas de même dans le cas du monosulfure ?

Pour répondre à cette question, nous avons effectué une réaction semblable avec le monosulfure. En 1 heure de chauffage ($T = 136^\circ$ à 145°) nous n'avons pas observé d'attaque sensible du monosulfure : 97 % en sont récupérés, sans isolement de thiomorpholide.

Nos résultats montrent que, dans les conditions que nous mettons en œuvre, le monosulfure de dibenzyle ne réagit pas de façon appréciable dans la réaction de WILLGERODT-KINDLER.

Nous pouvons donc en déduire que la décomposition du monosulfure de dibenzyle engendre un produit réagissant dans la réaction de WILLGERODT-KINDLER.

Parmi les produits de décomposition que nous avons envisagés et qui répondent à cette condition, figurent :

— le thiobenzaldéhyde, il conduit au thiobenzomorpholide avec un rendement (en molécules) de 69 % ;

— le disulfure de dibenzyle : le rendement s'élève à 150 pour 100 molécules de sulfure ;

— le benzylmercaptan : le rendement atteint 70 % (peut-être après transformation en disulfure sous l'action du soufre).

Il nous est donc impossible de conclure expérimentalement à la formation de thiobenzaldéhyde lors de la décomposition du monosulfure.

Cependant, le cas du disulfure de dibenzyle, qui n'est décomposable que vers 270° mais réagit très bien dans la réaction de WILLGERODT-KINDLER à 120-140°, va nous retenir quelques instants.

Cette réactivité peut être expliquée, pensons-nous, par sa transformation, en présence du soufre, en polysulfures qui, eux, se décomposent dans cet intervalle de température et subissent alors la réaction de WILLGERODT-KINDLER.

Celle-ci ne peut se développer, insistons bien sur ce point, que si le sulfure mis en jeu est décomposable à la température de la réaction.

Par exemple, le tétrasulfure de dibenzyle, chauffé avec du soufre et de la morpholine à 130°, conduit à un rendement de 175 % (en molécules) en thiobenzomorpholide pur. Chauffé avec de la morpholine, mais sans soufre, il fournit encore du thiobenzomorpholide mais seulement avec un rendement de 71 % (en molécules).

Nous pensons donc que la réaction de WILLGERODT-KINDLER se fait ici par l'intermédiaire d'un polysulfure, qui doit renfermer assez de soufre pour :

— avoir une température de décomposition suffisamment basse ;

— subvenir éventuellement à la formation de thiobenzomorpholide, d'hydrogène sulfuré et de dérivés soufrés de la morpholine, si du soufre n'est pas ajouté au départ.

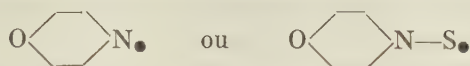
Le rendement en thiomorpholide, voisin de deux molécules par molécule de polysulfure (en tenant compte des pertes dues à l'isolement et à la purification) et, d'autre part, l'absence de toluène parmi les produits formés implique que la molécule ne se décompose pas primitivement en toluène, thial et soufre, ou stilbène, hydrogène sulfuré et soufre. Ces derniers produits sont en réalité « secondaires ».

Quels sont donc ces produits de décomposition « primaires » qui peuvent conduire par réaction ultérieure soit au toluène, soit au stilbène s'ils ne se trouvent en présence d'aucun autre réactif, soit au thiobenzomorpholide s'ils sont opposés à de la morpholine et du soufre ?

Nous n'avons trouvé qu'une hypothèse satisfaisante :

la scission de $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}_x-\text{S}-\text{CH}_2\text{Ph}$ se fait en libérant des radicaux libres, $\text{PhCH}_2-\text{S}_x\bullet$ ou $\text{PhCH}_2-\text{S}\bullet$ ou $\text{PhCH}_2\bullet$, pouvant

s'unir à d'autres radicaux formés par action du soufre sur la morpholine :



Nous trouvons donc ici, pour les polysulfures de dibenzyle, une confirmation de l'hypothèse d'une scission du polysulfure en radicaux libres comme premier stade de la décomposition thermique. Mais plusieurs points restent à préciser : la scission se fait-elle en radicaux soufrés et non soufrés ou uniquement en radicaux non soufrés, c'est-à-dire :



ou :



ou :



La présence, parmi les produits de la décomposition du sulfure seul, de produits soufrés, au moins en petite quantité (benzylmercaptan) indique la formation de radicaux soufrés.

La présence de toluène implique la formation de radicaux non soufrés. Mais cela n'exclut pas la décomposition simultanée suivant les trois voies envisagées. Nous ne trouvons ici aucun renseignement sur leur importance relative.

Les seuls enseignements à tirer de cette étude sont :

1. la « possibilité » de formation de thiobenzaldéhyde ;
2. une présomption de plus pour considérer que les tout premiers fruits de la décomposition thermique d'un sulfure sont des radicaux libres.

C. — CHAUFFAGE DES SULFURES EN PRÉSENCE DE CUIVRE

Cette réaction a déjà été étudiée par MANCHOT et ZAHN (14) sur divers disulfures. D'après ces auteurs, elle conduit à du bibenzyle avec un rendement pondéral de 20 à 50 % par rapport au sulfure utilisé.

Nous supposons que, dans cette réaction, le cuivre joue uniquement un rôle fixateur vis-à-vis du soufre, empêchant ainsi les réactions secondaires auxquelles ce dernier peut donner lieu. En effet, la décomposition du mélange de monosulfure de dibenzyle et de cuivre débute exactement à la même température que celle du monosulfure seul (185°).

En 2 heures à 240-260°, nous avons obtenu, les résultats étant rapportés à 100 molécules de monosulfure décomposé :

$$\left\{ \begin{array}{l} 59 \text{ mol. de toluène,} \\ 36 \text{ mol. de bibenzyle,} \\ 25 \text{ mol. de stilbène.} \end{array} \right.$$

Les deux derniers résultats étant peu précis par suite des difficultés d'analyse du mélange bibenzyle-stilbène.

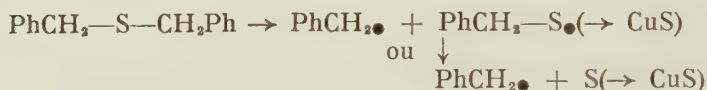
Que retenir de cette expérience ?

1. La similitude des températures à laquelle commence la décomposition, avec ou sans cuivre, suggère que celle-ci débute exactement de la même façon, c'est-à-dire par émission de radicaux libres.

2. Le fait que les produits obtenus sont uniquement des composés non soufrés indique, puisque la dissociation en radicaux uniquement non soufrés ne peut être retenue, que le cuivre est capable, non seulement de fixer le soufre libéré à l'état élémentaire, mais aussi de désulfurer les radicaux libres soufrés. Les phénomènes ne se développent plus dès lors qu'à partir de radicaux benzyles, ce qui est illustré par le schéma :



ou :

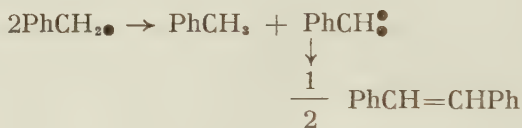


ces radicaux peuvent ensuite se « stabiliser » de deux façons, ainsi que nous l'avons vu plus haut :

1. par dimérisation :



2. par dismutation :



L'aspect qualitatif de cette réaction est ainsi justifié.

D'après nos résultats, en se basant sur la quantité de toluène obtenue, celle qui est déterminée avec le plus de précision, nous trouvons que, à 250°, les radicaux benzyle se dimérisent à raison de 41 %, alors que 59 % d'entre eux subissent une dismutation. Nous retiendrons en moyenne 40 et 60 %.

Nous avons étudié cette décomposition du monosulfure de dibenzyle en présence de cuivre à différentes températures.

Entre 210 et 280°, elle semble se produire comme nous venons de le voir. Le pourcentage de dismutation reste compris dans nos essais entre 59 et 73 %, sans que l'on puisse déceler une influence significative de la température.

Notons qu'en même temps que le toluène, le bibenzyle et le stilbène il se forme un peu de benzaldéhyde. Il provient probablement de l'action de l'oxygène atmosphérique surtout à 210°, le temps de décomposition total du sulfure étant alors très long (7 h 30).

A partir de 300°, la réaction se complique : il prend naissance, en plus, un composé hydrocarboné (F = 182-184°) de P.M. = 365 contenant 93 % de carbone et 7 % d'hydrogène, fixant le brome et que nous pensons être un tétraphényl-butène. Nous n'avons pas eu le loisir de pousser son examen plus loin.

D. — DÉCOMPOSITION DE SULFURES MIXTES

Nous avons employé une méthode déjà utilisée par LEANDRI et TUNDO (5) pour mettre en évidence la formation de radicaux libres à partir des sulfures de diphényle. Elle consiste à étudier les réactions d'échange de radicaux provoquées par un chauffage modéré, telles que :



Notre but étant de savoir si la liaison du soufre dans un monosulfure se rompt d'un seul côté ou des deux (modes de décomposition 1 ou 2 envisagés), nous avons poussé le chauffage jusqu'à décomposition complète du sulfure, et étudié les produits de cette décomposition.

Nous avons choisi comme sulfure le sulfure de benzyle et méthoxy-4-benzyle (comme nous le verrons dans un chapitre ultérieur, le sulfure de bis(méthoxy-4-benzyle) suit un mode de décomposition analogue à celui du sulfure de dibenzyle).

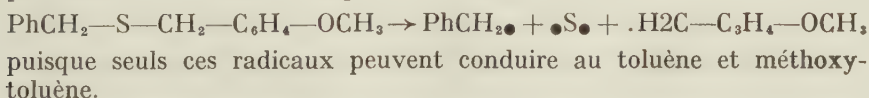
Ce sulfure (F = 47°), préparé par action du chlorure de méthoxy-4-benzyle sur le benzylmercaptide de sodium, se décompose à partir de 180°.

Chauffé à 250°, il donne lieu aux phénomènes déjà observés avec le monosulfure de dibenzyle (coloration, distillation, dégagement d'hydrogène sulfuré).

Après décomposition complète (30 mn), l'analyse des produits formés donne les résultats suivants, exprimés en molécules pour 100 molécules de sulfure mises en jeu :

hydrogène sulfuré	: 35,4 molécules	} en produits purs, d'iso- lement difficile
toluène	: 41,5 molécules	
méthoxy-4-toluène	: 15	
stilbène	: 9	
méthoxy-4-stilbène	: 10	
résidu résineux important		

De la formation simultanée de dérivés benzylés et méthoxybenzylés, nous pouvons déduire que la décomposition procède, au moins en partie, par scission des liaisons de part et d'autre du soufre :



Nous retrouvons encore ici une présomption en faveur de la décomposition initiale du sulfure en radicaux libres.

E. — ETUDE DE LA FORMATION DU BIBENZYLE, DU BENZYLMEERCAPTAN ET DU DISULFURE DE DIBENZYLE

L'hypothèse d'une scission en radicaux libres suivie de réactions diverses entre ces radicaux entraîne la formation de trois corps qui

n'apparaissent pas dans les deux premières hypothèses examinées au chapitre V. Il s'agit du bibenzyle, du benzylmercaptan et du disulfure de dibenzyle. Nous ne les avons pas retrouvés en quantité notable au cours de nos essais. Cela peut-il s'accorder avec notre dernière hypothèse ?

1. A notre connaissance le bibenzyle n'a été signalé dans les produits de décomposition du sulfure de dibenzyle que par FORST (25), à part un travail tout récent (40) où il a été obtenu à côté de toluène, mais dans des conditions très particulières : passage sur un catalyseur à base d'alumine et de silice chauffé à 300°. Le mécanisme de cette décomposition est expliqué par la formation de *radicaux benzyle*, « partiellement réduits et partiellement couplés », ce qui, en passant, nous incite à considérer la formation de radicaux libres comme répondant bien à la réalité.

Ce bibenzyle, nous l'avons vu, réagit rapidement avec le soufre en conduisant au stilbène, ce qui peut expliquer que nous ne le retrouvions pas parmi les produits de décomposition.

Nous avons essayé de le séparer au fur et à mesure de sa formation par distillation, ce qui le soustrait à l'action du soufre. C'est précisément par ce moyen que FORST (25) l'avait isolé. Effectivement, nous avons pu en déceler une petite quantité. Nous en retiendrons que le bibenzyle se forme bien au cours de la décomposition thermique du monosulfure de dibenzyle mais est déshydrogéné en stilbène au fur et à mesure de sa formation.

2. Le *benzylmercaptan* a été caractérisé surtout par son odeur qui est encore perceptible pour des traces infimes.

Nous avons essayé de l'isoler par distillation, puis extraction par une solution aqueuse alcaline. A partir de quantités importantes de monosulfure de dibenzyle (50 g), nous en avons obtenu de très faibles quantités, moins de 0,30 g ($\simeq 5\text{ ‰}$). Cependant, comme le bibenzyle, le benzylmercaptan réagit rapidement avec le soufre. Il conduit ainsi au disulfure de dibenzyle uniquement (voir p. 41).

3. Le *disulfure de dibenzyle* peut donc provenir, soit d'une déshydrogénation du benzylmercaptan, soit de la dimérisation de radicaux benzylthiyle.

La spectrophotométrie ne nous permet pas de le différencier du monosulfure, leurs spectres d'absorption étant très voisins. Nous avons éliminé le premier de ces deux corps du mélange résultant de la décomposition partielle du monosulfure à l'aide d'une solution alcoolique de chlorure mercurique, qui ne donne un précipité immédiat qu'avec le monosulfure. Dans le filtrat, nous n'avons trouvé, au cours de plusieurs essais, que des quantités minimales de disulfure. Cette recherche a été effectuée à différentes températures, et, en particulier, à des températures auxquelles le disulfure n'est pas décomposé par la chaleur (200°, 215°).

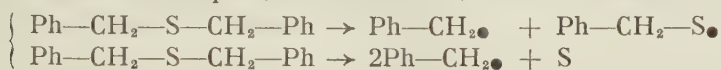
De l'absence de quantités notables de disulfure de dibenzyle dans les produits de décomposition du monosulfure, nous pensons pouvoir déduire que :

— le benzylmercaptan ne se forme pas, ou très peu, pendant cette décomposition ; il est en tout cas quantitativement négligeable ;

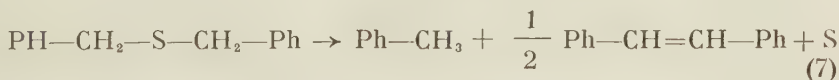
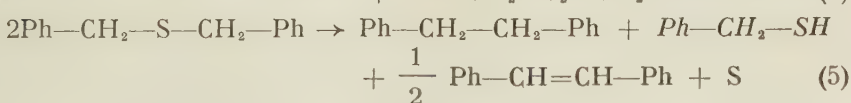
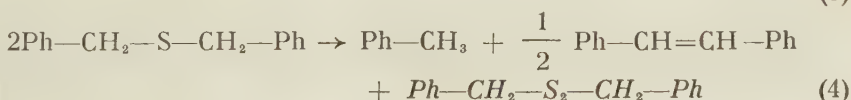
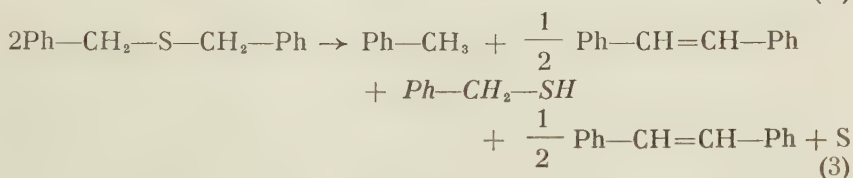
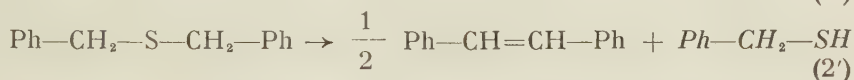
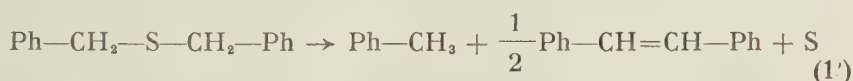
— parmi les réactions entre radicaux libres proposés, la dimérisation des radicaux benzylthiyle n'intervient pas sensiblement.

F. — SIMPLIFICATION DES ÉQUATIONS DE DÉCOMPOSITION PRÉVUES PAR LA DERNIÈRE HYPOTHÈSE

La décomposition thermique initiale du monosulfure de dibenzyle en radicaux libres peut, avons-nous dit, se faire suivant deux modes :

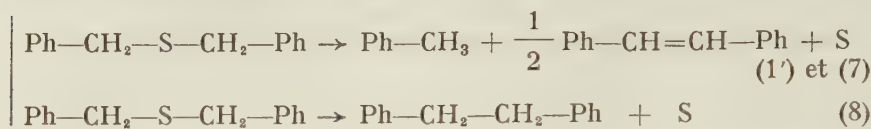


Les réactions immédiates auxquelles ils se prêtent pour se « stabiliser » sont représentées par huit équations (voir chap. V, p. 74-76), que nous rappelons :

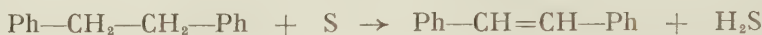


A la lumière des observations récoltées au cours des paragraphes précédents, il est possible de réduire quelque peu le nombre de ces équations. En effet, nous avons conclu (p. 86) que le benzylmercaptan et le disulfure de dibenzyle ne se forment qu'en quantités absolument négligeables. Toutes les réactions qui donnent naissance à l'un ou l'autre de ces composés peuvent donc être négligées. De la liste des équations représentatives des premiers pas de la décomposition du monosulfure,

les équations (2'), (3), (4), (5) et (6) disparaissent et il n'en reste que trois : (1'), (7) et (8), les deux premières étant d'ailleurs identiques.



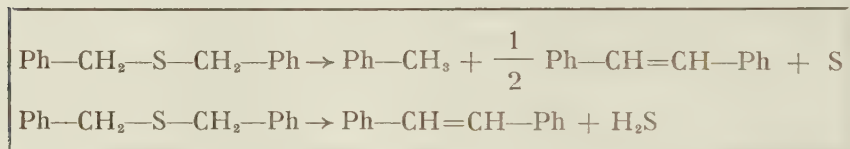
L'expérience montrant que le bibenzyle ne persiste pas longtemps au sein du mélange réactionnel mais est très rapidement déshydrogéné par du soufre en stilbène et hydrogène sulfuré selon :



l'équation (8) se résoud presque aussitôt en une équation (9) :



L'ensemble des premières étapes de la décomposition du monosulfure de dibenzyle, dans l'hypothèse de la scission initiale en radicaux libres, peut, en fin de compte, être représentée par deux équations :

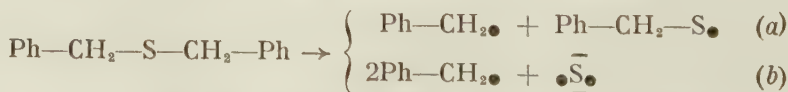


Ce sont précisément celles-là mêmes auxquelles l'expérience nous a amené au chapitre V.

De cette façon, l'hypothèse générale examinée en dernier lieu arrive à justifier *tous* les résultats expérimentaux, tant qualitatifs que quantitatifs, tout en donnant une idée plus précise du mécanisme des réactions qui se succèdent.

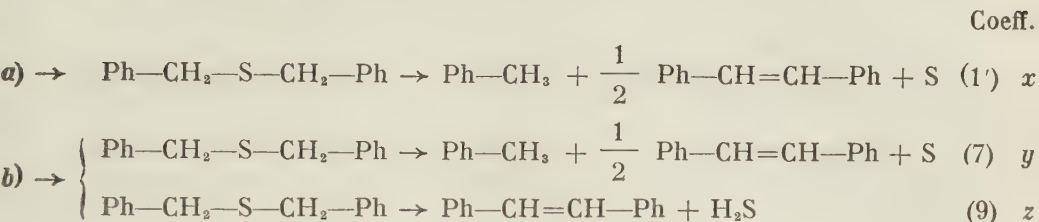
G. — PRÉCISIONS COMPLÉMENTAIRES

Nous arrivons finalement à nous représenter les premiers stades de la décomposition thermique du monosulfure de dibenzyle. Elle débute par une dissociation en radicaux libres suivant deux modes :



Par le jeu d'une dismutation entre les radicaux émis suivant (a), d'une dismutation et d'une dimérisation entre les radicaux provenant

de (b), le premier stade expérimentalement « saisissable » est traduit par les trois équations :



Les équations (1') et (7) sont identiques mais ont une genèse différente. Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus peuvent-ils donner une idée de leur importance réciproque ?

Nous avons vu qu'à 250°, 100 molécules de sulfure donnent naissance en moyenne à :

toluène	: 70 mol.
stilbène	: 65 mol.
hydrogène sulfuré	: 30 mol.

(en tenant compte de la reconversion du thionessal en stilbène).

Si nous attribuons aux trois équations (1'), (7) et (9) des coefficients respectifs x , y et z (pourcentage de molécules de sulfure mis en cause dans chacune d'elles), il vient le système d'équations :

$$A \begin{cases} x + y + z = 100 \\ x + y = 70 \quad (\text{toluène : équ. (1') et (7)}) \\ z = 30 \quad (\text{H}_2\text{S : équ. (9)}) \\ \frac{x}{2} + \frac{y}{2} + z = 65 \quad (\text{stilbène : équ. (1'), (7) et (9)}) \end{cases}$$

Ce système n'est pas réductible car les équations ne sont pas indépendantes. Il est parfaitement vérifié, ce qui est évident puisque ce sont les résultats expérimentaux qui nous ont conduit aux équations chimiques qu'il traduit.

Il ne peut nous renseigner que sur l'importance réciproque de la somme des réactions ((1') + (7) identiques, par rapport à l'équation (9)) :

70 % du sulfure réagissent selon l'équation (1') ou (7),

30 % du sulfure réagissent selon l'équation (9).

Mais nous avons vu qu'à 250°, mis en présence de cuivre, le sulfure ne fournit plus que des radicaux benzyle dont 40 % environ se dimérisent alors que 60 % subissent une dismutation (p. 84).

Si nous admettons que les radicaux benzyle émis par la dissociation selon (b) se comportent de la même façon, nous obtenons le rapport des coefficients y et z des équations (7) et (9) :

$$\frac{y}{z} = \frac{60}{40} = \frac{3}{2}$$

ce qui permet de résoudre le système d'équations A :

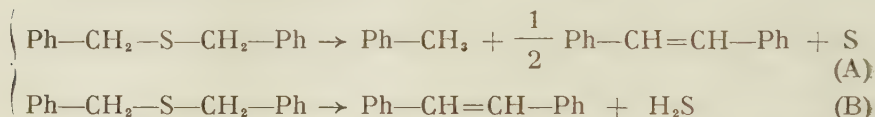
$$\begin{cases} x = 25 \\ y = 45 \\ z = 30 \end{cases}$$

La décomposition à 250° de 100 molécules de monosulfure est alors précisée sur 100 molécules :

1. Vingt-cinq se dissocient suivant (a) par rupture d'une seule liaison C—S. Les radicaux Ph—CH₂. et Ph—CH₂—S. subissent une dismutation génératrice de toluène et de thiobenzaldéhyde (donne stilbène + S).

2. Soixante-quinze se dissocient suivant (b) par rupture des deux liaisons C—S. Des 150 radicaux benzyles résultants, 90 subissent une dismutation en toluène et stilbène alors que 60 se dimérisent en bibenzyle (→ stilbène et hydrogène sulfuré).

En toute rigueur, l'assimilation du comportement des radicaux benzyle en présence de cuivre ou en l'absence de ce réactif n'est pas du tout prouvée. Il nous paraît donc prudent de limiter la description des résultats globaux de la décomposition thermique du monosulfure de dibenzyle aux deux équations :



Le nombre de molécules de toluène formées à partir de 100 molécules de sulfure décomposées donne l'importance de la réaction (A) par rapport à l'équation (B). A 250°, *en moyenne*, nous avons trouvé respectivement 70 et 30.

Nous n'avons pas étudié systématiquement si la température modifie cette répartition. De quelques résultats, il semble simplement ressortir qu'une élévation de la température de décomposition favorise la réaction (A) alors qu'un abaissement irait au bénéfice de (B).

H. — CONCLUSION

Parvenu au terme de cette étude de la décomposition thermique du monosulfure de dibenzyle, nous arrivons à une idée assez nette de son mécanisme.

La chaleur a pour effet initial de dissocier le sulfure en radicaux libres par rupture d'une ou des deux liaisons C—S.

Le premier processus engendre des radicaux benzyle et benzylthiyle qui donnent lieu à une dismutation, un hydrogène étant transféré d'un radical benzylthiyle à un radical benzyle. Il se forme ainsi du toluène et du thiobenzaldéhyde, ce dernier étant immédiatement désulfuré à la température mise en œuvre en stilbène et soufre.

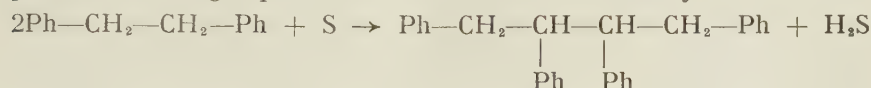
Une dismutation en sens inverse, c'est-à-dire des radicaux benzyle vers les radicaux benzylthiyle engendre du stilbène et du benzylmer-

captan ; elle reste très peu importante quantitativement par rapport à la première, presque exclusive.

La rupture des deux liaisons C—S libère du soufre et des radicaux benzyle qui, pour une part, se dismutent en toluène et stilbène, pour une autre, se dimérisent en bibenzyle. Ce dernier, à la température de la décomposition, est rapidement déshydrogéné par le soufre en stilbène et hydrogène sulfuré dont le dégagement précoce est justifié.

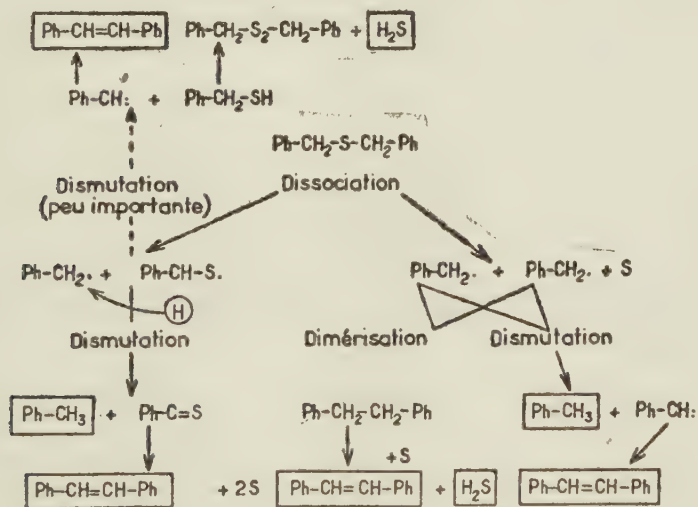
Une réaction secondaire, plus lente, vient se greffer sur le tout : l'attaque du stilbène par le soufre, génératrice de thionessal et d'hydrogène sulfuré.

Nous avons aussi isolé des produits de la décomposition, bien que de façon fort inconstante et toujours en quantité minime, du tétraphényl-1,2,3,4-butane. Nous ne nous en sommes pas préoccupé. Sa formation peut être envisagée par action du soufre sur le bibenzyle :



Il s'agit vraiment d'une réaction tout à fait secondaire que HORTON (20) a, d'ailleurs, expliquée par un mécanisme radicalaire.

Ce mécanisme complexe de la décomposition thermique du mono-sulfure de dibenzyle est résumé par le schéma suivant, dans lequel les composés saisissables en quantité notable sont encadrés.



PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. — RÉACTION DE WILLGERODT-KINDLER

Technique générale utilisée.

2 g environ du produit soumis à la réaction sont mélangés avec du soufre et 5 ml de morpholine dans un ballon équipé d'un réfrigérant à reflux. Un thermomètre dont le réservoir plonge dans le mélange permet d'en suivre la température.

Le tout est chauffé à l'ébullition pendant un temps variable suivant le cas.

La réaction terminée, le mélange réactionnel est traité si nécessaire par 2 ml de solution chaude et concentrée de monosulfure de sodium (la présence de soufre est décelée par la coloration brune du mélange), refroidie et filtrée. Le précipité est dissous dans le minimum d'alcool à 95° bouillant. Par refroidissement, il se sépare des aiguilles de thiomorpholide très peu soluble à froid, dont on vérifie le point de fusion (thiobenzomorpholide, $F = 137^\circ$).

Réaction avec le monosulfure de dibenzyle.

2,14 g de monosulfure sont chauffés avec 5 ml de morpholine et 0,64 g de soufre (0,02 at.), 2 h 30 à 135-145°. Le produit isolé est du monosulfure de dibenzyle non transformé ($F = 47^\circ$), $p = 2,1$ g, soit 97 % de celui mis en jeu.

Réaction avec une fraction des produits de décomposition du monosulfure de dibenzyle.

1. 4,28 g de sulfure (0,02 mol.) sont chauffés à 250° jusqu'à obtention d'une coloration rose franche (3 mn), puis refroidis rapidement. Il se sépare une masse cristalline et un liquide rose visqueux.

2. Les 2,18 g de liquide visqueux ainsi obtenus sont chauffés une demi-heure à douce ébullition avec 5 ml de morpholine et 1 g de soufre. Du mélange réactionnel est extrait 0,36 g de thiobenzomorpholide ($F = 136^\circ$).

Réaction avec le disulfure de dibenzyle.

2,46 g (0,01 mol.) de disulfure de dibenzyle sont chauffés avec 0,64 g de soufre (0,02 at.) et 5 ml de morpholine pendant 3 heures à 135-148°.

Du mélange résultant, on isole 3 g de thiobenzomorpholide ($F = 137^\circ$) soit 0,015 mol.

Réaction avec le benzylmercaptan.

2 g de benzylmercaptan sont chauffés avec 2 g de soufre et 5 ml de morpholine à 125-135° pendant 50 minutes. Il se produit un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré.

Du mélange, on retire 3,6 g de thiobenzomorpholide ($F = 137^\circ$), soit 0,89 mol. par mol. de thiol.

Réaction avec le tétrasulfure de dibenzyle.

3,1 g de tétrasulfure (0,01 mol.) sont chauffés avec 0,32 g de soufre (0,01 at.) et 5 ml de morpholine pendant 1 h 30 à 140° .

Du mélange résultant, ne contenant plus de soufre libre, on extrait 3,6 g de thiobenzomorpholide pur, soit 0,019 mol.

Chauffage du tétrasulfure de dibenzyle avec la morpholine.

1,25 g de tétrasulfure (0,004 mol.) sont chauffés 1 heure avec 5 ml de morpholine ($t = 135^\circ$).

On obtient 0,45 g de disulfure de dibenzyle ($F = 69-71^\circ$), soit 0,0018 mol. et 0,59 g de thiobenzomorpholide ($F = 137^\circ$), soit 0,0029 mol.

B. — DÉCOMPOSITION EN PRÉSENCE DE CUIVRE

Décomposition vers 250° .

10 g de monosulfure de dibenzyle (0,047 mol.) sont mélangés intimement avec 10 g de poudre de cuivre et chauffés 2 heures à $240-260^\circ$ dans un ballon muni d'un réfrigérant descendant.

Le distillat est constitué par 2,53 g de toluène (0,028 mol.).

Le résidu est repris par de l'alcool à 95° bouillant jusqu'à épuisement total de la partie organique. Il est évaporé ($p = 5,25$ g). Par spectrophotométrie, il se révèle constitué par un mélange de bibenzyle et de stilbène, dont l'évaluation quantitative est d'ailleurs imprécise (spectres voisins).

Décomposition vers 300° .

75 g de monosulfure de dibenzyle (0,35 mol.) mélangés intimement avec 50 g de cuivre en poudre sont chauffés 2 heures à $295-305^\circ$. Le mélange est ensuite soumis à une distillation sous pression réduite.

On obtient 29,1 g de toluène (0,32 mol.) et plusieurs fractions dont la purification conduit, avec des pertes sensibles, à trois produits purs, qui sont : du stilbène, du bibenzyle et un corps ($F = 182-184^\circ$), $p = 2,7$ g, de masse moléculaire 363 (cryoscopie dans le benzène), contenant 7 % de carbone et 93 % d'hydrogène, fixant le brome, caractéristiques pouvant s'appliquer à un tétraphényl butène.

C. — DÉCOMPOSITION D'UN SULFURE NON SYMÉTRIQUE

Préparation du sulfure de benzyle et de méthoxy-4-benzyle.



A 24,4 g de benzylmercaptan (0,2 mol.), dissous dans 200 ml de solution normale d'hydroxyde de sodium dans l'alcool absolu est ajoutée 0,2 mol. environ de chlorure de méthoxy-4-benzyle (préparé par action du pentachlorure de phosphore sur 27,6 g d'alcool méthoxy-4 benzylique).

Le mélange est porté au bain-marie bouillant 1 heure, puis précipité par un excès d'eau.

Il se sépare un liquide huileux qui cristallise au bout de plusieurs mois. Le sulfure est purifié par cristallisations dans l'alcool à 95° jusqu'à point de fusion constant. Cristaux incolores.

$p = 17.1$ g. Rendement = 70 % (à partir du thiol). $F = 47^\circ$.

Décomposition thermique.

15 g (0,063 mol.) chauffés 30 minutes à 250° conduisent à :

0,736 g d'hydrogène sulfure, soit 35,4 mol. pour 100 de sulfure :

2,5 g de toluène, soit 41,5 mol. pour 100 ;

1,21 g de méthoxy-4-toluène, soit 15 mol. pour 100 ;

un résidu pâteux d'où l'on peut extraire :

1 g de stilbène pur, soit 8,5 mol. pour 100,

1,5 g de diméthoxy-4,4-stilbène, soit 6 mol. pour 100.

D. — DIVERS

Isolement du bibenzyle.

10 g de monosulfure de dibenzyle sont chauffés à 250° dans un appareil à distiller sous une pression réduite légèrement supérieure à celle qui entraînerait la distillation du sulfure. Il passe lentement un liquide coloré en rose qui est agité avec une solution aqueuse de soude, puis abandonné à l'air.

Il est ensuite traité par un excès de solution alcoolique de chlorure mercurique. Le filtrat, évaporé, est traité par une solution aqueuse de brome. Du résidu, dissous dans l'alcool à 95° et laissé à évaporer dans une capsule, on peut séparer, au centre de la capsule, quelques cristaux ($F = 52^\circ$) qui, traités par le brome sec donnent un composé $F = 235^\circ$.

(Bibenzyle : $F = 53^\circ$, dibromure : $F = 237^\circ$).

Isolement du benzylmercaptan.

10 g de monosulfure de dibenzyle sont chauffés à 250° pendant un temps allant de 1 à 10 minutes.

Le résidu est trituré immédiatement avec une solution sensiblement normale de soude (10 ml) qui est ensuite neutralisée par de l'acide chlorhydrique. Il se produit parfois un léger louche. Après extraction par l'éther et évaporation, on peut caractériser un thiol par action du nitroprussiate de sodium. Le contenu de la capsule où l'on a fait l'évaporation, abandonné à l'air, se transforme en un produit cristallin ($F = 70^\circ$) dont le poids n'est jamais supérieur à 0,1 g.

Recherche du disulfure de dibenzyle.

1 g de monosulfure de dibenzyle est chauffé à l'air libre pendant des temps allant de 1 à 10 minutes à 250°. Le mélange résultant est

dissous dans 10 ml d'alcool puis additionné d'une solution alcoolique de chlorure mercurique jusqu'à fin de précipitation. Le filtrat, évaporé, est séparé en fractions par action de l'alcool. Dans un essai, nous avons retrouvé une quantité infime d'un corps $F = 70^\circ$.

La même opération, conduite à 200° pendant 30 minutes, ne livre qu'une quantité de l'ordre de 3 mg de ce corps.

CHAPITRE VII

DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES POLYSULFURES DE DIBENZYLE

A. — INTRODUCTION

Après avoir étudié en détail la décomposition thermique du monosulfure de dibenzyle, nous avons examiné, beaucoup plus rapidement, comment se comportaient, dans les mêmes conditions expérimentales, quelques polysulfures de dibenzyle : di-, tri-, tétra- et penta-sulfures.

FROMM et ACHERT (26) ont décrit la pyrolyse du disulfure en même temps que celle du monosulfure ; ils considèrent qu'elle procède exactement comme celle de ce dernier avec, comme seule différence, la libération d'un atome de soufre supplémentaire.

Les autres polysulfures n'ont jamais été, à notre connaissance, étudiés à ce point de vue.

B. — DISULFURE DE DIBENZYLE

a) *Etude qualitative.*

Le chauffage progressif du disulfure de dibenzyle entraîne sa décomposition qui débute à 200° environ. Les phénomènes qui objectivent cette décomposition sont les mêmes que ceux observés dans le cas du monosulfure : apparition d'une coloration rose qui s'accroît progressivement, dégagement d'hydrogène sulfuré, reflux d'un liquide incolore.

Le fractionnement du mélange provenant de la réaction conduit exactement aux composés formés par la pyrolyse du monosulfure : toluène, stilbène, thionessal, soufre et, par recherche plus poussée, benzylmercaptan en petite quantité, bibenzyle, traces occasionnelles de tétraphényl-1,2,3,4-butane.

Les seules différences notables sont plutôt d'ordre quantitatif :

1. le soufre apparaît en quantités plus importantes et est, cette fois, présent lors de toutes les décompositions ;
2. la quantité de thionessal est également plus élevée ;
3. le dégagement d'hydrogène sulfuré semble, lui aussi, plus abondant et surtout plus rapide.

Dès ce premier essai d'orientation, nous sommes tentés de conclure avec FROMM et ACHERT (26) que la décomposition thermique du disulfure de dibenzyle est absolument parallèle à celle du monosulfure, avec libération plus abondante de soufre (1 atome en plus).

Selon le mécanisme que nous avons adopté pour la décomposition du monosulfure, cet excès de soufre favoriserait en effet, par action de masse, la réaction secondaire de « thiofénisation » du stilbène, ce qui justifie les quelques différences observées.

b) Etude quantitative.

Nous avons eu recours, pour cette étude, aux mêmes techniques que celles utilisées dans le cas du monosulfure, aussi ne reviendrons-nous pas sur leur aspect expérimental ; nous nous contenterons d'en rapporter les résultats.

1. Distillation directe.

Conduite comme avec le monosulfure (ch. II), elle conduit pareillement à :

1. un distillat coloré en rose, d'odeur nauséabonde, réductible en toluène, un peu de stilbène entraîné, et un résidu rose visqueux présentant les mêmes caractéristiques que celui obtenu à partir du monosulfure ;

2. un résidu brun jaune, imprégné de produits visqueux et dont peuvent être extraits du soufre, du stilbène et du thionessal.

Les quantités de ces divers composés, à partir de 0,01 molécule (2,46 g) de disulfure sont en moyenne de :

toluène	: 0,57 à 0,60 g
stilbène	: 0,20 à 0,50 g
thionessal	: 0,35 à 0,65 g
soufre	: 0,35 à 0,42 g

ce qui donne en molécules pour 100 molécules de disulfure :

toluène	: 62 à 65 mol.	} stilbène total 45 à 46
stilbène	: 11 à 28 mol.	
thionessal	: 9 à 17 mol.	
soufre	: 110 à 131 at.	

Ces résultats sont assez comparables, au soufre près, à ceux que fournit le monosulfure (chap. IV, p. 49) :

toluène	: 60 à 65 mol.	} stilbène total 51
stilbène	: 33 à 47 mol.	
thionessal	: 2 à 9 mol.	

Tout au plus est-il possible de confirmer ce qui apparaissait déjà à l'examen qualitatif : proportionnellement moins de stilbène et davantage de thionessal.

2. Décomposition dans la benzophénone.

Suivant une technique calquée sur celle employée avec le monosulfure, nous sommes arrivés aux résultats suivants :

Temps de chauffage en mn	Perte de poids en g $\text{PhCH}_3 + \text{H}_2\text{S}$	Poids en g du précipité brut (prive de S. stilbène + thionessal)	Composition centésimale du précipité brut		Poids du précipité exprimé en stilbène total	Molécules de stilbène total pour 100 mol. de disulfure
			stilbène	thionessal		
5	0,70	1,15	22,5	77,5	1,08	50
10	0,72	1,17	0	100	1,08	60

Ils sont beaucoup plus significatifs que les précédents, surtout s'ils sont comparés à ceux fournis par le monosulfure.

1. La transformation du stilbène en thionessal est :

a) beaucoup plus rapide :

77,5 % contre 28 % en 5 mn,

100 % contre 54 % en 10 mn ;

b) complète :

— alors qu'après 30 mn elle ne dépasse pas 75 % dans le cas du monosulfure, elle est ici totale en 10 mn.

Cela est incontestablement dû à l'atome de soufre supplémentaire.

2. La proportion de « stilbène total » formé est légèrement supérieure : 60 contre 56.

3. La quantité de toluène paraît au contraire moins abondante d'après la valeur de la perte en produits volatils :

0,70 g contre 0,72 g en 5 mn,

0,72 g contre 0,75 g en 10 mn.

Cette différence, minime, devient beaucoup plus nette en considérant que la thiofénisation du stilbène infiniment plus poussée, a apporté une plus grande quantité d'hydrogène sulfuré. Il est alors logique de comparer les pertes après des temps de chauffage qui correspondent à des taux de « thiofénisation » plus proches :

— disulfure chauffé 5 mn : 77,5 % de thionessal ; perte de poids : 0,70 g ;

— monosulfure chauffé 30 mn : 75 % de thionessal ; perte de poids : 0,84 g.

Si cette différence est représentée uniquement par du toluène, elle correspond à 15 mol. en moins pour 100 mol. de sulfure décomposé.

Le chiffre de « stilbène total » fourni par cette technique est entaché d'une erreur par défaut par suite de la solubilité du stilbène et du thionessal dans le mélange alcool-benzophénone.

Un essai témoin dans des conditions de précipitation comparables avec une quantité de thionessal du même ordre ne permet guère d'en récupérer que 80 à 90 %.

3. Etude spectrophotométrique.

Le dosage spectrophotométrique des divers constituants dans le mélange de décomposition du sulfure se heurte ici à une difficulté : le disulfure de dibenzyle, contrairement au monosulfure, se combine au soufre pour donner divers polysulfures en proportions variables.

Ce fait :

1. rend illusoire l'estimation photométrique du disulfure non décomposé (jusqu'à 35 % d'erreur d'après les spectres reproduits ci-après) ;
2. introduit des polysulfures qui rendent imprécis les résultats numériques pour leur application stricte en disulfure.

Nous indiquons quelques résultats obtenus avec du disulfure chauffé à 250° pendant 9 mn et 30 mn.

Produits dans le mélange (en mol.)	Chauffage 9 mn		Chauffage 30 mn	
	pour 100 mol. de disulfure <i>mises en jeu</i>	rapporté à 100 mol. de disulfure <i>décomposé</i>	pour 100 mol. de disulfure <i>mises en jeu</i>	pour 100 mol. de disulfure <i>décomposé</i>
Disulfure	48 (?)		9,4 (?)	
Toluène	40	77	79,2	87
Stilbène	28,5	55	29	32
Thionessal ..	0,3	0,6	10,4	11,5
H ₂ S.....	8,7	16,7	31	34

Devant l'imprécision du nombre de molécules de disulfure effectivement décomposées, il ne nous paraît pas possible de tenir compte de ces résultats.

4. Conclusion.

Les données quantitatives que nous obtenons à partir du disulfure de dibenzyle sont infiniment moins nombreuses et précises que celles réunies dans le cas du monosulfure.

Les plus dignes de foi nous paraissent être celles fournies par la décomposition au sein de la benzophénone.

De leur confrontation avec celles livrées par le monosulfure dans les mêmes conditions, nous pouvons tirer quelques enseignements.

La quantité de « stilbène total » s'établit respectivement à 60 contre 56 : c'est-à-dire que le disulfure donne en stilbène les $\frac{15}{14}$ de ce que fournit le monosulfure.

Dans les mêmes circonstances, la perte de poids paraît indiquer que la production de toluène est inférieure d'une quinzaine de molécules dans le cas du disulfure.

Si nous nous rappelons les résultats moyens de la décomposition de 100 mol. de monosulfure :

toluène : 70 mol.

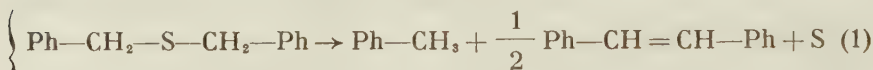
stilbène : 65 mol.

Nous en tirons pour le disulfure :

toluène : $70 - 15 = 55$ mol.

stilbène : $\frac{65 \times 15}{14} = 70$ mol.

Comme il apparaît bien que la décomposition suit le même déroulement pour les deux sulfures, elles peuvent être représentées respectivement par les deux paires d'équations :



Si x mol. sur 100 de disulfure se décomposent selon (1') et $(100 - x)$ selon (2'), le nombre de molécules de stilbène est :

$$\frac{x}{2} + (100 - x) = 100 - \frac{x}{2}$$

Il en résulte la formation de 60 mol. de toluène. L'expérience nous a conduit à 55 environ. En fait, ce chiffre de 55 est obtenu en réduisant de 15 celui de 70 correspondant au monosulfure, considérant que la différence de perte de poids des deux sulfures chauffés dans de la benzophénone était représentée uniquement par du toluène. Or, la prépondérance prise par l'équation (2') avec le disulfure aboutit à une genèse accrue d'hydrogène sulfuré et le chiffre 15 est certainement supérieur à la réalité, ce qui rapproche les résultats calculés et expérimentaux concernant le toluène.

Nous pensons donc pouvoir conclure que la décomposition thermique du disulfure de dibenzyle procède exactement comme celle du monosulfure et fournit approximativement, en moyenne, pour 100 mol. de sulfure décomposé :

toluène : 60 mol.

stilbène : 70 mol.

Il est encore une justification à tirer de ces résultats : de tels chiffres reportés dans les équations (1') et (2') indiquent la formation de :

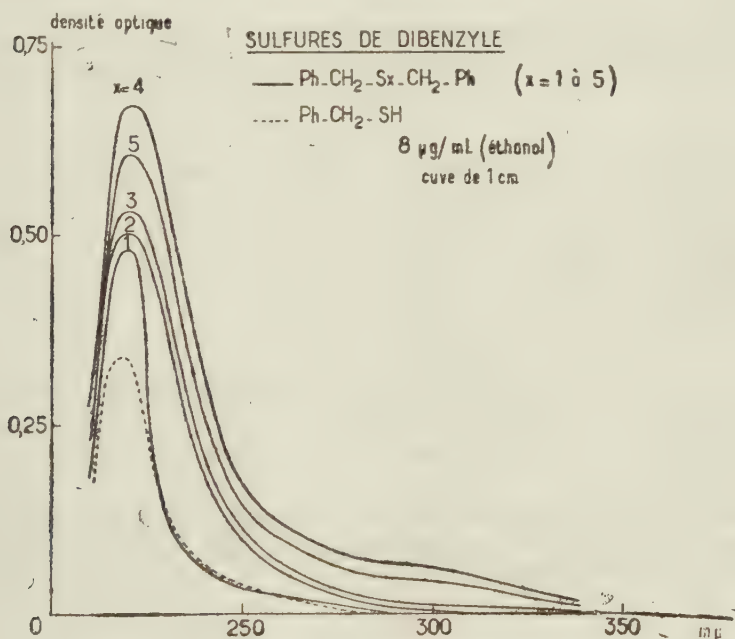
$(60 \times 2) + 40 = 160$ atomes de soufre.

Soit plus de 2 soufres par molécule de stilbène, ce qui est plus que suffisant pour transformer tout celui-ci en thionessal (cette transformation nécessite 15 atomes de soufre par molécule de stilbène).

C. — POLYSULFURES DE DIBENZYLE

a) Généralités.

Nous étudierons ensemble les tri-, tétra- et pentasulfures de dibenzyle, qui présentent de nombreuses propriétés communes. Rappelons que nous n'avons pas pu préparer un hexasulfure de dibenzyle présentant une garantie suffisante de pureté pour notre étude.



Il a été montré par diverses méthodes (détermination des spectres d'absorption dans l'ultraviolet, mesure du moment dipolaire, diffraction des rayons X ou des électrons) que, dans les polysulfures obtenus à partir de mercaptan et de mono- ou dichlorure de soufre, les liaisons S-S sont linéaires. Nous retrouvons ce résultat pour les di-, tri- et tétrasulfures préparés par cette méthode. Quant au pentasulfure huileux que nous avons préparé par action du chlorure de benzyle sur le pentasulfure de potassium anhydre et qui contient d'après l'analyse, 5,07 atomes de soufre par molécule, il présente une absorption inférieure à celle du tétrasulfure.

Ceci ne peut s'expliquer en supposant que notre pentasulfure est un mélange de soufre et d'un polysulfure de degré inférieur, en effet à $280\text{ m}\mu$, le soufre a un coefficient d'extinction supérieur à celui du pentasulfure (46). Le pentasulfure cristallisé préparé tout récemment par TSURUGI et NAKABAYASHI (46) à partir de benzylhydrodisulfure et de dichlorure de soufre présente, au contraire du nôtre, une absorption supérieure à celle du tétrasulfure (nous avons vérifié que l'emploi d'hexane au lieu d'éthanol qui a été fait par ces auteurs pour le pentasulfure ne modifie pas les résultats).

Comme le disulfure, les autres polysulfures fixent le soufre à chaud, conduisant à un mélange de polysulfures de degré indéterminé, ce qui n'est pas particulier à la série benzylique (47). Mais ils perdent facilement une partie de leur soufre par simple contact avec une solution de cyanure de potassium, d'hydrazine..., cette désulfuration s'arrêtant au stade de disulfure.

Chauffés, ils se transforment en un mélange de polysulfures, ce qui ne facilite pas l'analyse du mélange résultant. On peut cependant prévoir que leur décomposition se fera comme celle d'un mélange de disulfure et de soufre.

Leur température de début de décomposition décroît du disulfure au pentasulfure :

disulfure	: 200°
trisulfure	: 180°
tétrasulfure	: 160°
pentasulfure	: 110°

A ces températures, un dégagement d'hydrogène sulfuré peut être mis en évidence au bout de 1 à 2 minutes.

Ils sont tous très solubles dans le benzène froid et beaucoup moins dans l'alcool froid.

Une solution alcoolique de chlorure mercurique provoque, dans les solutions saturées de ces trois sulfures, un louche blanc apparaissant au bout de plusieurs minutes.

b) *Chauffage direct.*

Les phénomènes constatés sont les mêmes qu'avec le mono- et le disulfure. Si le chauffage n'a pas duré assez longtemps pour que tout le sulfure soit décomposé, l'analyse du mélange résultant est rendue difficile par la présence d'un mélange pâteux de polysulfures retenant à l'état dissous une partie du stilbène et du thionessal. Nous avons évité cet inconvénient en traitant le mélange par une solution concentrée de cyanure de potassium qui transforme les polysulfures en disulfures. Nous n'avons pas trouvé au cours de ces analyses d'autres substances que celles trouvées au cours de la décomposition du mono- et du disulfure.

Après décomposition complète, les résultats sont les suivants (exprimés en produits bruts, à partir de 0,01 mol.) :

Produits de décomposition	Trisulfure		Tétrasulfure		Pentasulfure	
	en g pour 2,78 g (0,01 mol.)	en mol. pour 100 mol.	en g pour 3,10 g (0,01 mol.)	en mol. pour 100 mol.	en g pour 3,42 g (0,01 mol.)	en mol. pour 100 mol.
Toluène	0,60	65	0,57	62	0,45	50
Stilbène	1,05	51	0,97	54	0,80	44
Thionessal.....	0,40	10	0,48	12	0,65	17
« Stilbène total »		71		78		78
Hydrogène sulfuré	0,20	60	0,21	60	0,28	62
Soufre	0,45	140	0,82	256	1,24	390

c) Méthode spectrophotométrique.

Nous n'avons pas voulu utiliser l'action désulfurante du cyanure de potassium pour ramener les polysulfures non décomposés à l'état de disulfure uniquement, craignant de modifier ainsi le spectre d'absorption du stilbène. Nos résultats seront donc entachés d'une erreur importante en ce qui concerne le « polysulfure » non décomposé.

Après chauffage à 250°, nous obtenons les résultats suivants (en mol. pour 100 mol. de sulfure *décomposées*) :

	Trisulfure	Tétrasulfure		Pentasulfure
Sulfure restant (molécules non décomposées sur 100 mises en œuvre)	(50)	(50)	(18,5)	0
Toluène	70	66	68	44
Stilbène	61	67	34	43
Thionessal			10	13,5
Stilbène total	61	67	54	70
Hydrogène sulfuré	15	17	24	76

Tout imprécis qu'ils soient, ces derniers chiffres sont de l'ordre de grandeur de ceux rapportés au paragraphe précédent. Ils font tous ressortir le fait suivant :

— dans des conditions comparables, l'augmentation de la richesse en soufre du polysulfure soumis à la décomposition thermique entraîne pour les produits de décomposition, qui sont les mêmes dans tous les cas :

1. une diminution de la quantité de toluène,
2. une augmentation de la quantité de stilbène,
3. évidemment un accroissement de la quantité de soufre.

d) *Méthodes indirectes.*

— Nous avons déjà examiné le rôle des polysulfures dans la réaction de WILLGERODT-KINDLER au chapitre VII.

— Le chauffage en présence de cuivre conduit aux mêmes résultats qu'avec le monosulfure, un peu moins nets toutefois, car la libération massive de soufre déborde les possibilités locales du cuivre, même ajouté en gros excès.

Toutefois, le cuivre semble procéder, au moins pour le disulfure, par action désulfurante propre, car il agit déjà à une température où le sulfure seul n'est pas décomposé.

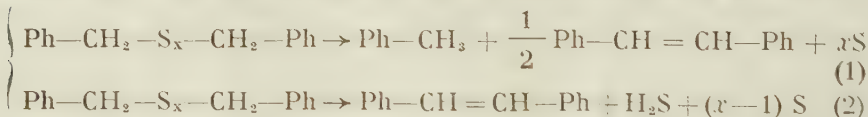
— Quant au disulfure de benzyle et méthoxy-4-benzyle, il conduit par décomposition à un mélange duquel sont isolés du toluène et du méthoxy-4-toluène.

Nous pouvons donc conclure que la décomposition se produit ici aussi avec formation de radicaux libres et que parmi les modes de scission à envisager, il faudra retenir celui qui donne naissance à des radicaux organiques non soufrés et à du soufre.

e) *Conclusion.*

De cette étude de la décomposition des polysulfures de dibenzyle, que le manque de temps ne nous a pas permis de parachever aussi complètement que celle du monosulfure, nous croyons pouvoir tirer la conclusion suivante :

La décomposition se fait selon un processus identique à celui mis en jeu par le monosulfure. Les produits formés sont les mêmes et globalement, les phénomènes peuvent être représentés par 2 équations :



Du point de vue quantitatif, l'accroissement de x (de 1 à 5 dans nos expériences), entraîne :

1. une quantité de soufre plus importante ;
2. une quantité de toluène décroissante ;
3. une quantité de stilbène croissante.

Tout se passe comme si l'augmentation de x favorisait le développement des réactions selon l'équation (2) aux dépens de celui suivant l'équation (1).

D. — ETUDE THÉORIQUE DU MÉCANISME DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE
DES POLYSULFURES DE DIBENZYLE

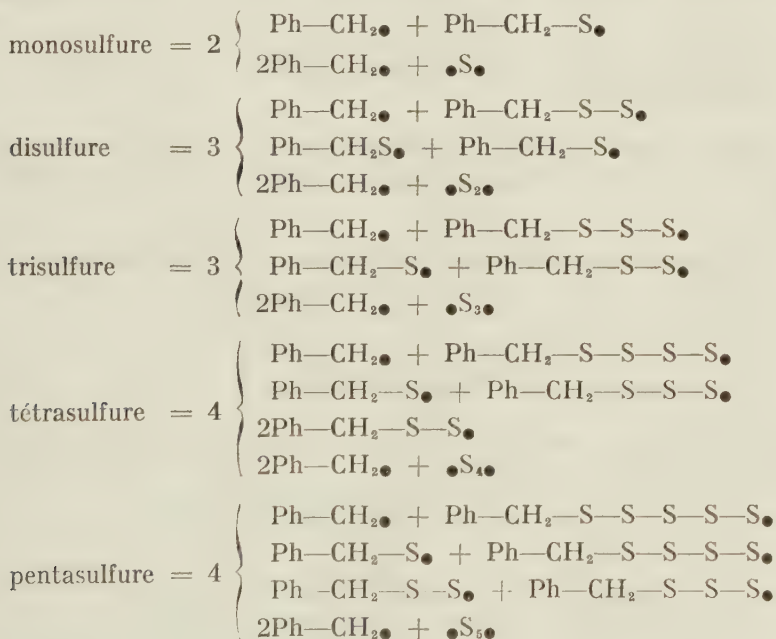
 a) *Hypothèse de départ.*

Nous reprenons ici la même hypothèse que dans le cas du monosulfure : l'étape principale de la décomposition des polysulfures est une dissociation en radicaux libres, soufrés et non soufrés. Mais ici, il nous faut ajouter un postulat supplémentaire : alors qu'avec le monosulfure il n'y avait qu'à envisager des ruptures de liaisons C—S, il faut également imaginer, avec les polysulfures, ce que donne, en outre, la rupture de liaisons S—S :

monosulfure : $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Ph}$

polysulfure : $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Ph}$

Cela laisse prévoir une étude de plus en plus complexe au fur et à mesure de l'augmentation du degré de sulfuration, entraînant la possibilité d'un nombre de plus en plus grand des modes de dissociation possibles :


 b) *Sort probable des divers radicaux.*

Ces divers modes de dissociation font apparaître :

1. Des radicaux déjà rencontrés dans le cas du monosulfure et dont nous avons déjà envisagé l'évolution.

a) Benzyle $\text{Ph}-\text{CH}_2$ qui conduisent par :

— dismutation : au toluène $\text{Ph}-\text{CH}_3$,
 au stilbène,
 $\text{Ph}-\text{CH}_2\bullet \rightarrow \frac{1}{2}\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$;

— dimérisation : au bibenzyle $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$.

b) Benzylthiyle $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{S}$ qui conduisent par :

— dismutation : au thiobenzaldéhyde
 $\text{Ph}-\text{CH}-\text{S}\bullet \rightarrow \text{Ph}-\text{CH}=\text{S}$,
 au benzylmercaptop $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{SH}$
 (éventualité peu développée) ;

— dimérisation : au disulfure $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Ph}$
 (également peu développée).

2. Des radicaux soufrés dont nous n'avons pas envisagé encore le sort :

- | | |
|----------------------|---|
| a) benzyldithiyle | $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}\bullet$ |
| b) benzyltrithiyle | $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{S}\bullet$ |
| c) benzyltétrathiyle | $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}\bullet$ |
| d) benzylpentathiyle | $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}\bullet$ |

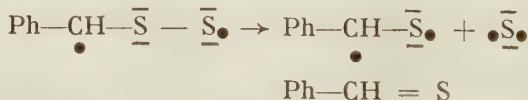
Négligeons dès le début leur stabilisation par dimérisation, laquelle donne un polysulfure qui les ramène, ici, dans le cycle de la réaction initiale.

La *dismutation* conduit à des conséquences plus intéressantes quant à l'évolution du système. Chaque radical peut jouer le rôle de :

a) Donneur d'hydrogène ; il devient alors :



qui peut être imaginé comme fort instable et capable de perdre du soufre pour conduire au thiobenzaldéhyde :

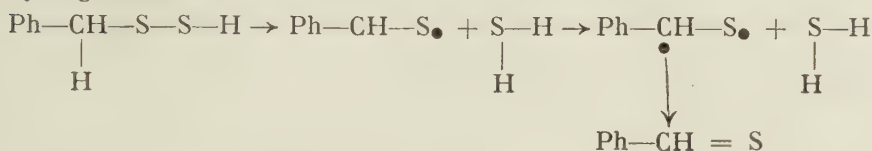


Et, en généralisant à un radical à x atomes de soufre :

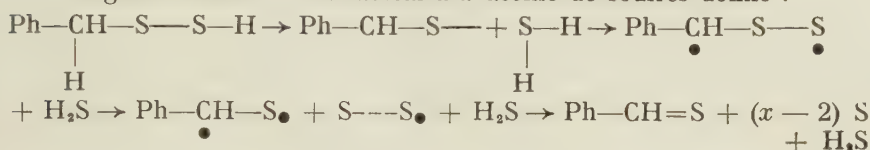


b) Accepteur d'hydrogène : il est alors transformé en un hydro-persulfure $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{H}$ sûrement instable à chaud. Il est vraisemblable de considérer qu'un proton est capable de migrer le long de la chaîne soufrée riche en doublets d'électrons non partagés, conduisant

à un intermédiaire instable, décomposable en thiobenzaldéhyde et hydrogène sulfuré :



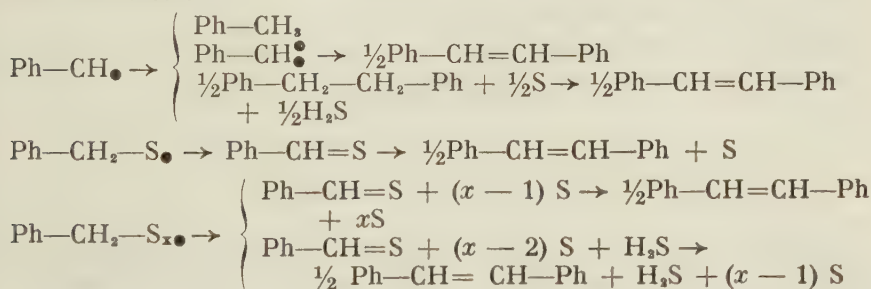
La généralisation à un radical à x atome de soufres donne :



Finalement, en négligeant toutes les évolutions qui aboutissent à la reconstitution d'un polysulfure qui ramène au niveau du produit de départ, c'est-à-dire :

- la dimérisation de tous les radicaux $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{S}_x\cdot$ ($x = 1$ à 5) ;
- l'union de radicaux différemment soufrés ;
- la formation de benzylmercaptan, qui, éventuellement apparu, est transformé par le soufre en di- ou polysulfure.

Les seuls évolutions à retenir pour les divers radicaux sont alors assez limitées :



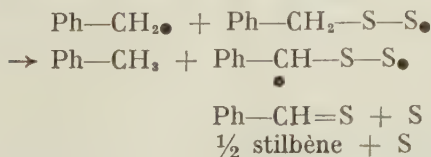
c) Application au disulfure de dibenzyle.

La dissociation est possible selon trois modes (voir § a).

1. Premier mode de dissociation :



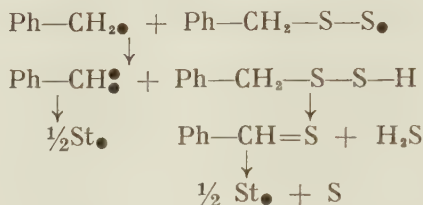
a) Réaction entre radicaux différents : il ne peut s'agir que de dismutations dans deux sens :



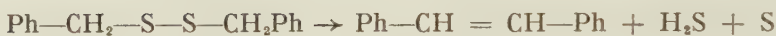
soit, en allant jusqu'au bout de l'évolution :



c'est-à-dire l'équation (1) expérimentale :



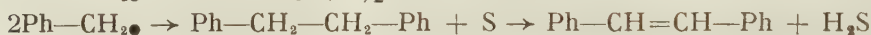
soit :



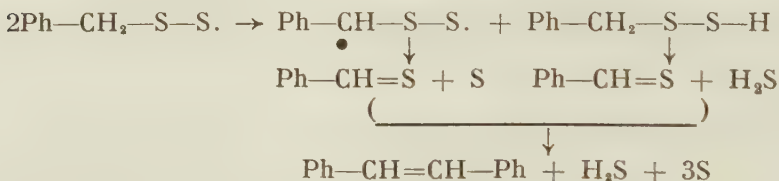
C'est-à-dire l'équation (2) expérimentale.

b) Réactions entre radicaux identiques :

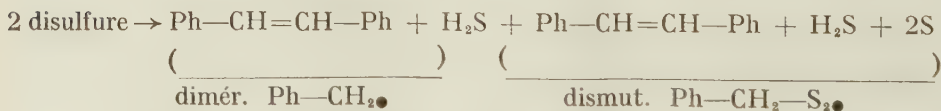
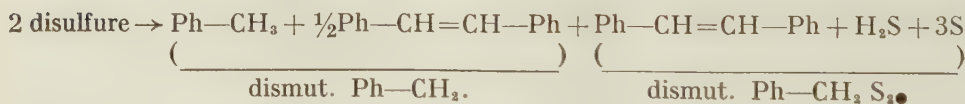
— radicaux benzyle : dismutation ou dimérisation



— radicaux benzylthiyle : dismutation



La dissociation donnant le même nombre de radicaux benzyle et de radicaux benzylthiyle, ces évolutions sont couplées 2 à 2 : il en résulte deux nouvelles équations :



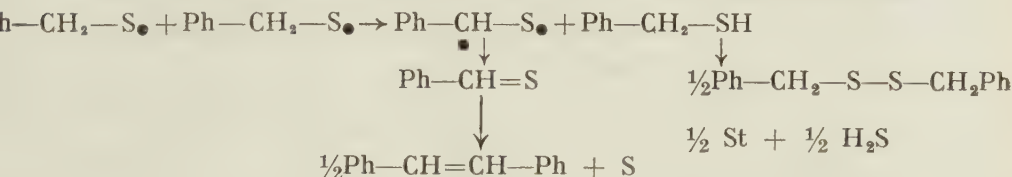
L'équation (3) n'est que la somme des équations (2) et (1).

L'équation (4) est identique à l'équation (2).

2. Deuxième mode de dissociation :

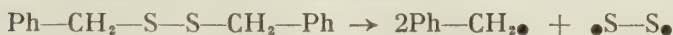


Il n'y a plus ici qu'une dismutation possible entre les deux radicaux benzylthiyle pour entraîner une évolution du système ; elle conduit à :

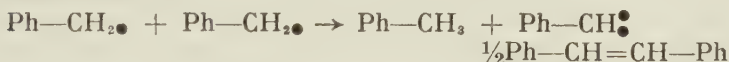


Ce qui se traduit finalement à partir du disulfure par l'équation :
 $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Ph} \rightarrow \text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph} + \text{H}_2\text{S} + \text{S}$ (5)
 identique à l'équation (2).

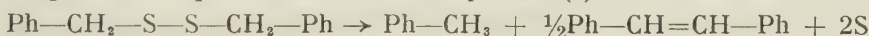
3. Troisième mode de dissociation :



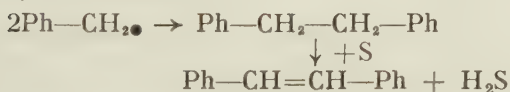
a) Dismutation :



ce qui conduit pour le disulfure à l'équation (1) :



b) Dimérisation :



Ce qui conduit, à partir du disulfure, à l'équation (2) :



4. Réactions complémentaires.

Si nous voulons ne rien omettre dans les prévisions théoriques, il nous reste à envisager des réactions entre radicaux provenant simultanément des trois modes de dissociation du disulfure :

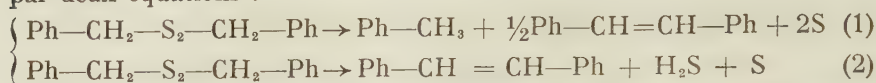


Il en résulte, par le jeu des couplages, quelques trente-six équations nouvelles. En fait, beaucoup d'entre elles sont identiques à celles déjà vues. De plus, aucune n'apporte de produits nouveaux si ce n'est un trisulfure qui rentre dans le cycle sous la forme ($\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{S}_3-\text{CH}_2\text{Ph} = \text{Ph}-\text{CH}_2-\text{S}_2-\text{CH}_2\text{Ph} + \text{S}$) au point de vue du bilan de la décomposition. Elles ne changent donc rien aux conclusions que l'on peut tirer de ce qui précède.

5. Conclusion.

L'étude théorique de la décomposition thermique du disulfure de dibenzyle, bien que beaucoup plus complexe que celle du monosulfure,

aboutit finalement à représenter les premières étapes de la décomposition par deux équations :

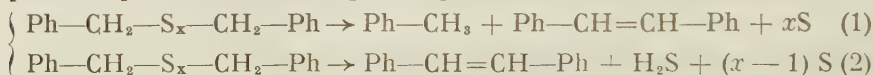


C'est le résultat auquel nous avait conduit l'expérience, quoique moins nettement que dans le cas du monosulfure.

Il confirme l'assertion de FROMM et ACHERT : la décomposition thermique du disulfure de dibenzyle suit le même processus que celle du monosulfure de dibenzyle, la seule différence résidant dans la formation d'un atome de soufre supplémentaire.

D. — EXTENSION AUX POLYSULFURES

Nous admettrons maintenant que les conclusions du paragraphe précédent sont également applicables aux sulfures plus riches en soufre, ce qui se traduit, dans les deux équations représentatives de la décomposition, par une libération plus importante de soufre élémentaire.



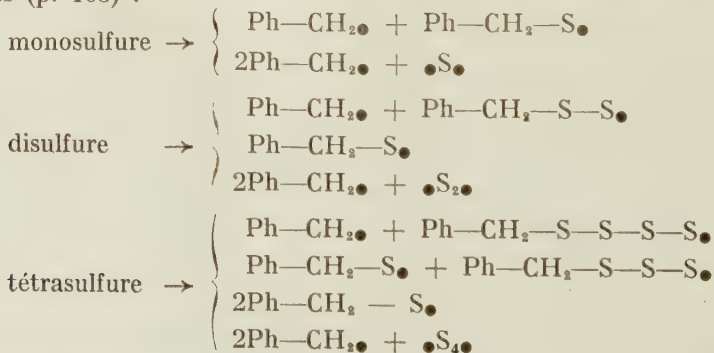
Une étude théorique parallèle à celle détaillée pour le disulfure conduit à cette même conclusion. Elle est trop fastidieuse pour que nous la rapportions intégralement ici.

La seule différence que nous avons constatée entre les divers sulfures est une diminution croissante de l'importance de l'équation (1) par rapport à l'équation (2) qui devient prépondérante lorsque le sulfure s'enrichit en soufre.

Le mécanisme proposé permet, pensons-nous, de rendre compte globalement de ce fait expérimental.

Le toluène, formé seulement par la mise en jeu de cette équation (1) provient uniquement des radicaux *benzyle* formés lors de la dissociation initiale.

Si nous reprenons les dissociations initiales en radicaux libres mentionnées (p. 105) :



Il en ressort que, plus le nombre de modes de dissociations possibles s'élève, plus les chances statistiques de formation des radicaux benzyle s'amenuisent, alors que celles des radicaux polysulfurés uniquement générateurs de stilbène se multiplient.

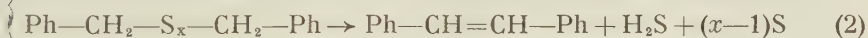
Cela aboutit exactement à une emprise de plus en plus importante de l'équation (2) aux dépens de l'équation (1). Ce qui confirme bien l'expérience.

E. — CONCLUSION

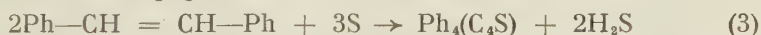
La décomposition thermique des polysulfures de dibenzyle procède exactement par le même mécanisme que celle du monosulfure, le soufre excédentaire par rapport à celui-ci se retrouve intégralement sous forme de soufre élémentaire.

Ce dernier a simplement pour effet de rendre plus rapide et surtout complète la réaction secondaire de transformation du stilbène en thiofène.

Les premiers stades saisissables de la décomposition sont traduits par deux équations :



Elles sont accompagnées de la réaction secondaire :



Plus le sulfure est riche en soufre, plus la réaction (1) perd d'importance relativement à l'équation (2), ce qui entraîne la formation proportionnellement moindre de toluène et plus grande de stilbène et, partant, de thionessal.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les techniques mises en œuvre sont calquées sur celles utilisées pour le monosulfure. Il suffit de se reporter aux chapitres II et IV pour en retrouver le détail.

CHAPITRE VIII

DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE QUELQUES SULFURES DE BENZYLE SUBSTITUÉS

A. — INTRODUCTION

Au cours de ce chapitre, nous allons examiner la décomposition thermique de quelques sulfures de dibenzyle substitués sur les noyaux phényles.

Cette étude est surtout conduite sur le plan qualitatif, pour voir si la réaction livre les mêmes produits que ceux fournis par les sulfures non substitués :

{	arylméthanes	$\text{Ar}-\text{CH}_3$
	stilbènes	$\text{Ar}-\text{CH} = \text{CH}-\text{Ar}$
	tétra-aryl-thiofènes	$\text{Ar}_4(\text{C}_4\text{S})$
	hydrogène sulfuré	
	soufre	

Nous n'avons pu l'approfondir sur le plan quantitatif :

1. en raison du temps dont nous avons disposé pour présenter le résultat de ce travail ;

2. parce que, très souvent, la substitution sur les noyaux phényles entraîne un nombre beaucoup plus grand de réactions secondaires. C'est ainsi que les arylméthanes substitués $\text{Ar}-\text{CH}_3$ réagissent avec le soufre. Il en résulte une formation accrue de produits goudronneux qui rendent trop incertaines les estimations quantitatives. De plus, ces arylméthanes sont, la plupart du temps, beaucoup moins volatils que le toluène, ce qui ne facilite pas leur séparation intégrale du mélange réactionnel.

Les techniques utilisées sont calquées sur celles mises en œuvre au cours des chapitres précédents, aussi passerons-nous rapidement sur les détails expérimentaux pour nous attacher surtout aux résultats.

B. — SULFURES DE BIS-(MÉTHOXY-4-BENZYLE)

Nous avons étudié le disulfure, le monosulfure et le tétrasulfure. Ces deux derniers n'ayant pas encore été décrits, nous donnerons quelques-unes de leurs propriétés dans la partie expérimentale.

La décomposition thermique de ces sulfures, qui débute à 130° pour le mono- et le disulfure et à 110° pour le tétrasulfure, est accompagnée de phénomènes semblables à ceux observés à propos des sulfures de dibenzyle.

Les produits de cette décomposition sont les dérivés 4-méthoxylés dérivant de ceux obtenus à partir des sulfures de dibenzyle.

Suivant la même marche que pour l'étude de ces derniers, nous avons pu montrer que les réactions possibles dans nos conditions expérimentales (200 à 300°) sont aussi les mêmes. La seule différence quantitative notable est la transformation plus difficile pour les dérivés méthoxylés en 4 du stilbène en thiofène correspondant.

Les résultats quantitatifs obtenus après chauffage à 250°, et exprimés en molécules formées à partir de 100 molécules de sulfure décomposées sont :

a) *Par extraction et distillation.*

Monosulfure (à partir de 0,02 mol.) :

méthoxy-4-toluène	47,5 mol.	
diméthoxy-4,4'-stilbène	25 mol.	(brut F = 208°)
		(pur F = 211°)
soufre	2,3 at.	

Disulfure (sur 0,02 mol.) :

méthoxy-4-toluène	47 mol.	
diméthoxy-4,4'-stilbène	25,5 mol.	(brut = 207°)
soufre	12 at.	

Tétrasulfure (sur 0,01 mol.) :

méthoxy-4-toluène	41,5 mol.	
diméthoxy-4,4'-stilbène	29,5 mol.	(brut F = 208°)
tétraméthoxy-4,4',4'',4'''		
thionessal	1 mol.	
stilbène total	31,5 mol.	
soufre	24 at.	

b) *Méthode spectrophotométrique.*

Nous l'avons appliquée au disulfure chauffé à 250° pendant des temps variables.

Remarquons que le méthoxy-4-toluène étant moins volatil que le toluène, son appréciation par la perte de poids du mélange chauffé est moins précise.

c) *Réactions complémentaires.*

Les réactions complémentaires essayées au chapitre VI sur le monosulfure de dibenzyle se traduisent ici par :

— des conclusions analogues en ce qui concerne la réaction de WILLGERODT-KINDLER ;

Sulfure restant (en mol. p. 100 mises en jeu)	Durée du chauffage (en mn)			
	5	15	30	90
Mol p. 100 de sulfure décomposé	85	38	0	0
Méthoxy-4-toluène	80	83	69	72
Di-méthoxy-4-stilbène	44	35	22,7	10,8
Tétraméthoxy-4,4',4'',4'''- thionessal	0	12,5	22,2	30,4
• Stilbène total •	44	60	67	71,6
Hydrogène sulfuré	3,5	42,5	77	106

— les mêmes conclusions, évidemment, quant à la décomposition du sulfure mixte étudié ;

— la constatation similaire de l'absence de quantités notables de thiol et de disulfure dans les produits de décomposition du monosulfure.

Nous insisterons un peu plus sur la réaction de WILLGERODT-KINDLER.

Le mono- et le disulfure de bis-(méthoxy-4-benzyle) se décomposant tous deux à partir de 130°, la réaction de WILLGERODT-KINDLER pourra saisir leurs produits de décomposition dès leur formation, en particulier les radicaux libres.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

— à 130-140°, le monosulfure conduit à une petite quantité de thiomorpholide, de l'ordre de 5 à 10 mol. pour 100 de sulfure. Le disulfure (3,16 g = 0,01 mol.) conduit à 4,15 g de thiomorpholide, c'est-à-dire 1,75 molécule par molécule de disulfure ;

— à 110°, le monosulfure reste inchangé alors que le disulfure conduit à la même proportion de thiomorpholide qu'à 130-140° ;

— le méthoxy-4-toluène ne se forme pas au cours de cette réaction.

Il est possible d'en déduire que, comme le monosulfure de dibenzyle, le monosulfure de bis-(méthoxy-4-benzyle) ne réagit pas directement dans la réaction de WILLGERODT-KINDLER mais que certains produits de sa décomposition réagissent.

Quant au disulfure qui, lui, est transformé en polysulfures en présence de soufre, c'est probablement par cet intermédiaire qu'il réagit.

Le rendement de 175 % en thiomorpholide implique que les deux restes benzyle du disulfure interviennent dans cette réaction. Seule, une scission en radicaux libres peut à la fois expliquer, et ce rendement et les résultats de la décomposition du disulfure seul.

L'absence de toluène dans les produits formés signifie :

— soit que la scission du disulfure se fait uniquement suivant :



— soit que les radicaux benzyle peuvent conduire, en présence de soufre, au thiomorpholide.

Le fait que des radicaux benzyle sont effectivement formés au cours de la décomposition du sulfure seul (présence de toluène) est en faveur de ce dernier point.

Nous ne pouvons donc pas éliminer l'un des trois modes de décomposition du disulfure.

d) Conclusion.

Les résultats quantitatifs sont manifestement entachés d'erreurs importantes et d'une homogénéité douteuse. Tout ce que nous pouvons dire, c'est que la décomposition semble bien suivre un processus analogue à celui invoqué pour les sulfures non substitués. Nous retrouvons également ce fait que, plus le sulfure s'enrichit en soufre, plus la quantité de $\text{Ar}-\text{CH}_3$ diminue alors que celle du stilbène augmente.

Nous retrouvons également la résistance du diméthoxy-4,4'-stilbène à la « thiofénisation », déjà signalée par KOPP (35).

C. — DISULFURE DE BIS-(MÉTHOXY-2-BENZYLE)

Sa décomposition commence vers 150° et s'accompagne de l'apparition d'une coloration rouge vif.

Nous avons pu mettre en évidence, parmi les produits de cette décomposition, les dérivés ArCH_3 , $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$ et l'hydrogène sulfuré.

Parmi les réactions possibles entre produits de la décomposition, notons la transformation par le soufre du diméthoxy-2,2'-stilbène en dérivé thiophénique à partir de 160° , du diméthoxy-2,2'-bibenzyle en dérivé stilbénique et, ce qui est beaucoup plus gênant pour notre étude, la réaction du méthoxy-2,2'-toluène avec le soufre, avec formation de diméthoxy-2,2'-stilbène et hydrogène sulfuré.

Il ne nous sera donc plus possible de remonter jusqu'aux réactions initiales comme nous avons pu le faire pour les sulfures étudiés précédemment.

Indiquons cependant les résultats obtenus.

Pour 100 molécules de sulfure décomposées, il se forme :

$\text{Ar}-\text{CH}_3$	61,5 mol.
$\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$	10 mol.
H_2S	71 mol.

D. — DISULFURE DE BIS-(HYDROXY-2-BENZYLE)

Il se décompose à partir de 120° . Il donne naissance à un mélange goudronneux extrêmement difficile à fractionner en ses constituants. Le nombre important de réactions secondaires, du soufre sur l'hydroxy-2-

toluène et, plus généralement sur les groupements phénol facilement oxydables, ne nous a pas permis d'obtenir des résultats quantitatifs.

Nous n'avons pu que constater la formation des dérivés $\text{Ar}-\text{CH}_3$, $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$ et d'hydrogène sulfuré.

E. — DISULFURE DE BIS-(DIMÉTHOXY-3,4-BENZYLE)

Il se décompose à partir de 150° , avec formation des dérivés $\text{Ar}-\text{CH}_3$, $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$, du dérivé thiophénique et d'hydrogène sulfuré.

En plus des réactions secondaires constatées à propos des sulfures de dibenzyle, il faut envisager celle du dérivé $\text{Ar}-\text{CH}_3$ avec le soufre. Celle-ci reste cependant de très faible importance. Nous pouvons vérifier la validité, en première approximation (assez large), des deux équations proposées pour les sulfures de dibenzyle.

Nos résultats, obtenus par la méthode spectrophotométrique, sont rapportés ci-après, toujours exprimés en molécules formées par décomposition de 100 molécules de sulfure :

	Durée de chauffage à 250° (en mn)				
	5	8	15	30	60
Disulfure non décomposé	78	30,5	14,5		
ArCH_3	44	40	43,5		
$\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$..	79	59	32,5		
$\text{Ar}_2(\text{C}_6\text{S})$		6	21	25	
« Stilbène total » ..	79	71	72,5		
Hydrogène sulfuré ..	54	66	95	95	113

F. — DISULFURE DE BIS-(HYDROXY-4-MÉTHOXY-3-BENZYLE)

Sa décomposition, qui intervient au-dessus de 120° , s'accompagne de la formation des dérivés $\text{Ar}-\text{CH}_3$, $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$ et d'hydrogène sulfuré.

Ici encore, le soufre peut réagir avec le dérivé stilbénique et $\text{Ar}-\text{CH}_3$. Des résultats quantitatifs n'ont plus alors aucun sens.

G. — DISULFURE DE BIS-(MÉTHYLÈNE-DIOXY-3,4-BENZYLE)

Il se décompose à partir de 120° et les mêmes réactions secondaires empêchent une étude approfondie.

Nous avons caractérisé parmi les produits de sa décomposition : l'hydrogène sulfuré, le dérivé stilbénique et le méthylène-dioxy-3,4-

toluène. Ce dernier n'ayant pas encore été décrit, nous l'avons préparé pour comparaison, par réduction du pipéronal par le zinc amalgamé, en milieu chlorhydrique. C'est un liquide volatil qui bout à 192°. Il réagit avec le soufre aux températures mises en jeu lors de la décomposition du disulfure.

H. — DISULFURE DE BIS-(DIMÉTHYLAMINO-4-BENZYLE)

Sa décomposition (au-dessus de 110°) s'accompagne de nombreuses réactions secondaires, parmi lesquelles nous avons mis en évidence celles du soufre avec les dérivés du toluène, du bibenzyle et du stilbène.

Nous avons caractérisé les composés $\text{Ar}-\text{CH}_3$, $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$, que la présence de goudrons abondants nous a empêché d'apprécier quantitativement.

I. — MONOSULFURE DE BIS-(MÉTHYL-4-BENZYLE)

Il se décompose au-dessus de 130°.

Pour 100 molécules de sulfure décomposées, nous avons obtenu :

$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	32,5 mol.
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	11 mol.
H_2S	17,6 mol.
dérivé thiofénique	quantité indéterminée

Le soufre réagit avec le *p*-xylène, le diméthyl-4,4'-benzyle et le diméthyl-4,4'-stilbène.

J. — MONOSULFURE DE BIS-(CHLORO-4-BENZYLE)

Le dérivé $\text{Ar}-\text{CH}_3$ ne réagissant pas avec le soufre à 250° (contrairement aux dérivés $\text{ArCH}_2-\text{CH}_2\text{Ar}$ et $\text{ArCH}=\text{CH}-\text{Ar}$), nous avons pu obtenir les résultats suivants, toujours exprimés de la même façon (mol. pour 100 mol. de sulfure décomposées) :

ArCH_3	60 mol.
$\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$	52 mol.
$\text{Ar}_4(\text{C}_4\text{S})$	25 mol. brut
stilbène total	102 mol.
H_2S	13,5 mol.

Toutefois, nous ne sommes pas parvenu à purifier le dérivé thiofénique $\text{Ar}_4(\text{C}_4\text{S})$ qui se présente sous forme d'une matière cornée. Ceci nous empêche d'examiner la concordance de nos résultats avec les deux équations simplifiées.

K. — CONCLUSION

L'étude de la décomposition thermique des sulfures de benzyle substitués ne nous a pas fourni de faits aussi nets que celle des sulfures de benzyle non substitués. En particulier, nous n'avons pratiquement pas pu réunir de résultats quantitatifs exploitables.

Ce que nous pouvons dire cependant, c'est que, les produits formés étant, dans tous les cas, analogues à ceux isolés à partir des sulfures non substitués ($\text{Ar}-\text{CH}_3$, $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$, $\text{Ar}_4(\text{C}_4\text{S})$, H_2S , S), il semble bien que tout se passe de la même façon et que le mécanisme avancé à propos de ces derniers reste valable, bien que marqué par des réactions parasites qui empêchent de le saisir aussi nettement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Sulfures de bis-(méthoxy-4-benzyle)*a) *Sulfures.*

Le monosulfure de bis-(méthoxy-4-benzyle) se présente sous forme de longues aiguilles incolores, $F = 54^\circ$, assez solubles dans l'alcool, très solubles dans le benzène, le trichloréthylène, le sulfure de carbone, l'acide acétique.

Avec le chlorure mercurique en solution alcoolique, il forme un précipité blanc, stable.

Le disulfure, $F = 101^\circ$, est peu soluble dans l'alcool et soluble dans les autres solvants cités.

Avec le chlorure mercurique, une réaction n'est observée qu'au bout d'une dizaine d'heures : apparition d'un léger précipité grisâtre.

Le tétrasulfure a été obtenu sous forme huileuse.

Observons ici que certains sulfures peuvent rester en surfusion pendant un temps très long. Ainsi le monosulfure de bis-(méthoxy-4-benzyle) n'a cristallisé que plus d'un an après sa préparation, malgré tous nos efforts.

b) *Produits formés au cours de la décomposition.*

1. *Méthoxy-4-toluène* : c'est un liquide identifié par son point d'ébullition (176°) et la formation d'une combinaison avec l'acide picrique ($F = 89^\circ$).

Chauffé 1 heure à reflux (192°) avec un excès de soufre, il ne donne lieu à aucun dégagement d'hydrogène sulfuré, ni à aucune modification appréciable.

2. *Méthoxy-4-thiobenzaldéhyde* : il se présente sous trois formes analogues aux thiobenzaldéhydes, fondant respectivement à $90-92^\circ$ (polymère linéaire préparé à froid), à 127° (trimère α) et à 183° (trimère β) (27).

Leurs caractères de solubilité et leurs réactions avec les sels de métaux lourds sont sensiblement les mêmes que ceux des thiobenzaldéhydes.

Chauffé seul, le polymère linéaire conduit au diméthoxy-4,4'-stilbène et, si la température est assez élevée, au tétra-(méthoxy-4-phényl)-thiophène (35). Cette transformation semble quantitative, autant que la présence de produits résineux permette de l'apprécier.

Chauffé à reflux avec du soufre et de la morpholine, dans les conditions de la réaction de WILLGERODT-KINDLER, il conduit au thio-(méthoxy-4-benzo)-morpholide ($F = 105^\circ$) avec un rendement de 82 %.

3. *Diméthoxy-4,4'-bibenzyle* : chauffé à 200° , avec du soufre, pendant 30 minutes, il est entièrement transformé en diméthoxy-4,4'-stilbène avec un dégagement important d'hydrogène sulfuré.

4. *Diméthoxy-4,4'-stilbène* : il se présente sous forme de petites paillettes très peu solubles dans l'alcool froid (l'éthanol absolu en dissout 24 mg pour 100 ml de solution à $18^\circ 5$).

Sous l'action du soufre, il se transforme en dérivé thiofénique, mais plus difficilement que le stilbène :

— pour le faire passer entièrement à l'état de tétra-(méthoxy-4-phényl)-thiophène, il faut prolonger le chauffage à 230° (48) pendant 10 heures.

Cette réaction ne commence que vers 210° et s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène sulfuré correspondant à l'équation proposée pour le stilbène.

L'action de l'hydrogène sulfuré est au moins aussi lente qu'avec le stilbène.

c) *Décomposition thermique.*

Un essai qualitatif montre que la décomposition du mono- et du disulfure de bis-(méthoxy-4)-benzyle débute vers 130° et celle du tétra-sulfure vers 110° .

Il y a déjà là un fait favorable par rapport aux sulfures non substitués : la formation de produits résineux sera probablement moindre à un même stade de décomposition.

Le second fait favorable est la faible solubilité du diméthoxy-4,4'-stilbène et sa thiofénisation difficile qui rendront l'analyse du mélange moins pénible.

Les phénomènes observés pour les trois sulfures étudiés sont les mêmes que pour les sulfures de dibenzyle :

— apparition d'une coloration rose, dégagement d'hydrogène sulfuré et formation de méthoxy-4-toluène sont les signes simultanés du début de la décomposition.

Si le chauffage est prolongé, la teinte vire au rouge puis au brun.

Chauffage direct.

Le distillat incolore, présentant une odeur de mercaptan, laisse déposer par refroidissement quelques cristaux de diméthoxy-4,4'-stilbène

($F = 211^\circ$), la presque totalité du liquide étant constituée par du méthoxy-4-toluène (Eb : 176°).

Le résidu de distillation présente un aspect cristallin et renferme beaucoup moins de matières visqueuses que dans le cas des sulfures de dibenzyle. Il est par contre coloré en brun foncé.

Dissous dans l'acide acétique bouillant, il en laisse déposer par refroidissement des cristaux en feuilles brillantes ($F = 208^\circ$), colorés en brun, qui sont traités par l'alcool chaud à plusieurs reprises.

Du diméthoxy-4,4'-stilbène pur ($F = 212^\circ$) est finalement obtenu. Les solutions acétique et alcoolique restantes sont précipitées par dilution avec de l'eau. De la poudre brune obtenue, nous n'avons pu isoler que du soufre, par épuisement avec une solution aqueuse concentrée de monosulfure de sodium à l'ébullition.

Finalement, le rendement des divers produits isolés s'établit comme suit :

Monosulfure (à partir de 5,48 g = 0,02 mol.) :

méthoxy-4-toluène	1,17 g
diméthoxy-4,4'-stilbène	1,42 g (brut $F = 208^\circ$)
soufre	0,15 g

Disulfure (à partir de 6,32 g = 0,02 mol.) :

méthoxy-4-toluène	1,12 g
diméthoxy-4,4'-stilbène	1,46 g (brut $F = 207^\circ$)
soufre	0,76 g

Tétrasulfure (à partir de 3,8 g = 0,01 mol.) :

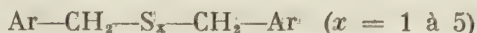
méthoxy-4-toluène	0,51 g
diméthoxy-4,4'-stilbène	0,70 g (brut $F = 208^\circ$)
tétraméthoxy-4,4',4'',4'''-thiophène	0,05 g ($F = 215^\circ$)
soufre	0,75 g

(l'expression en molécules pour 100 molécules de sulfure décomposées est indiquée dans la partie théorique).

Nous laisserons de côté les résultats obtenus au cours du chauffage en présence de benzophénone qui, s'ils sont plus précis quant à l'évaluation du diméthoxy-4,4'-stilbène, le sont moins quant à celle du méthoxy-4-toluène, peu volatil.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Au cours de ce travail, nous avons étudié la décomposition thermique de quelques sulfures de la série benzylique répondant à la formule générale :



Seuls, de cette série, les mono- et disulfures de dibenzyle ont été déjà examinés dans ce sens avec quelque détail, avec des résultats assez disparates quant à la nature des composés formés.

Nous avons d'abord repris avec soin cette étude qualitative avec le monosulfure de dibenzyle, ce qui nous a permis de caractériser parmi les produits de la décomposition :

- toluène,
- stilbène,
- tétraphénylthiofène ou thionessal,
- soufre,
- hydrogène sulfuré,

et, en quantités moindres, au prix de techniques particulières

- benzylmercaptan,
- bibenzyle.

En outre, sont isolables irrégulièrement des traces de :

- tétraphényl-1,2,3,4-butane.

Nous avons aussi été amené à soupçonner la formation de thiobenzaldéhyde $\text{Ph}-\text{CH}=\text{S}$, mais sans pouvoir l'identifier avec sûreté. Tout au plus avons-nous réuni un faisceau de présomptions indicatrices de sa formation transitoire.

Ces produits sont toujours les mêmes, quelle que soit la richesse en soufre du sulfure étudié.

Sur le plan quantitatif, nous avons d'abord postulé, ce qui s'est révélé exact par la suite, que le thionessal n'est qu'un produit très secondaire, résultant de l'action du soufre sur le stilbène, à la température mise en œuvre pour la décomposition du sulfure, selon :

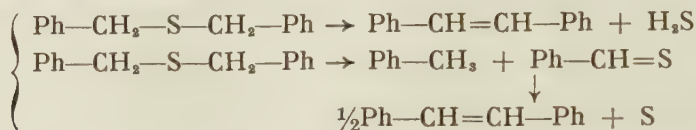


Par le truchement de cette équation, il nous a été dès lors possible de remonter au « stilbène total » (= ensemble stilbène + thionessal exprimé en stilbène), premier fruit de la décomposition. Par la même occasion, du chiffre obtenu pour l'hydrogène sulfuré a été défalqué celui provenant de la « thiofénisation » du stilbène, de façon à disposer, là encore, de l'hydrogène sulfuré « initial ».

Les seules substances formées en quantités notables, et saisissables aux premières étapes de la décomposition, sont :

- toluène,
- stilbène,
- hydrogène sulfuré,
- soufre.

Dans ces conditions, deux hypothèses émises, l'une par FROMM et ACHERT (26), l'autre par nous-même, et qui se traduisent respectivement par les réactions initiales :



se sont révélées incapables, prises isolément, de justifier les résultats expérimentaux quantitatifs.

Nous sommes arrivé à la première conclusion que, simultanément réalisées, elles expliquent fort bien ces résultats.

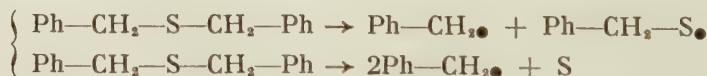
Le monosulfure de dibenzyle se décompose suivant deux processus représentés par les équations :



Par contre, la formation, même à l'état de traces, de bibenzyle et de benzylmercaptan, n'est nullement explicitée.

Pour ce faire, et aussi pour pénétrer plus avant dans l'intimité du mécanisme de décomposition du sulfure, nous avons eu recours à une hypothèse plus générale, d'ailleurs inspirée par différents travaux sur la décomposition thermique de divers sulfures, rappelés au cours de l'introduction de cet exposé.

Le phénomène initial est, à notre sens, une décomposition du sulfure en radicaux libres, soufrés et non soufrés, par suite de la rupture des liaisons C—S du sulfure. Cette dissociation peut se faire selon deux modalités :



Ces radicaux se stabilisent ultérieurement par dismutation ou dimérisation. Cette manière de voir est confirmée par des études complémentaires sur le sulfure : décomposition en présence de cuivre, réaction de WILLGERODT-KINDLER, décomposition de sulfures mixtes.

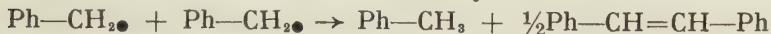
En négligeant certaines dismutations et dimérisations que l'expérience démontre comme quantitativement peu importantes (celles qui aboutissent à la formation de benzylmercaptan ou de disulfure de dibenzyle)

ne restent plus à prendre en considération que les évolutions suivantes des radicaux formés :

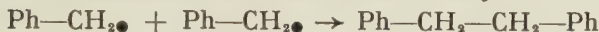
1. Dismutation entre les radicaux benzyle et benzylthiyle selon :



2. Dismutation entre les radicaux benzyle :

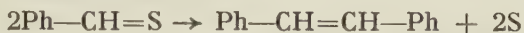


3. Dimérisation entre les radicaux benzyle :

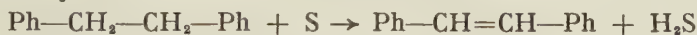


Des composés ainsi formés :

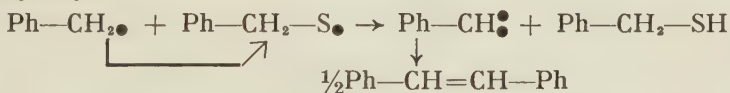
a) le thiobenzaldéhyde, dont l'intervention soupçonnée trouve ici sa justification théorique, est rapidement décomposé par la chaleur en stilbène et soufre :



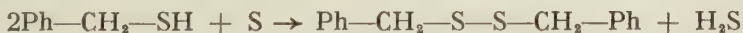
b) le bibenzyle, qui trouve lui aussi son attestation d'origine, est rapidement déshydrogéné en stilbène par le soufre, à la température mise en jeu :



Quant au benzylmercaptan, isolé toujours en petite quantité, il peut provenir d'une dismutation, mineure, entre les radicaux benzyle et benzylthiyle :



Il disparaît d'ailleurs rapidement, déshydrogéné également par le soufre en disulfure de dibenzyle, lequel se décompose selon un processus analogue à celui du monosulfure, et ne vient pas modifier sensiblement le bilan de la décomposition :



Cette hypothèse plus générale rend compte ainsi de tous les résultats qualitatifs, en la complétant par une réaction « secondaire » qui ne se développe qu'ultérieurement aux précédentes : la transformation du stilbène en thionessal sous l'action du soufre, à la température de nos expériences :



Au point de vue quantitatif, toutes ces réactions, convenablement groupées, aboutissent à deux équations pour représenter les premières étapes de la décomposition du sulfure, jusqu'au moment où apparaissent les produits « saisissables », donc dosables.

Ces équations sont justement les équations (1) et (2) auxquelles nous avait conduit la seule expérimentation.

L'accord entre la théorie et la pratique est absolument complet.

Par la suite, l'étude de la décomposition thermique des di-, tri-, tétra- et pentasulfures de dibenzyle nous a conduit à lui assigner un

processus absolument comparable à celui établi pour le monosulfure, qualitativement et quantitativement. La seule différence réside dans la libération du soufre excédentaire sous forme de soufre élémentaire.

La décomposition des sulfures de dibenzylé est donc représentable par des équations générales :

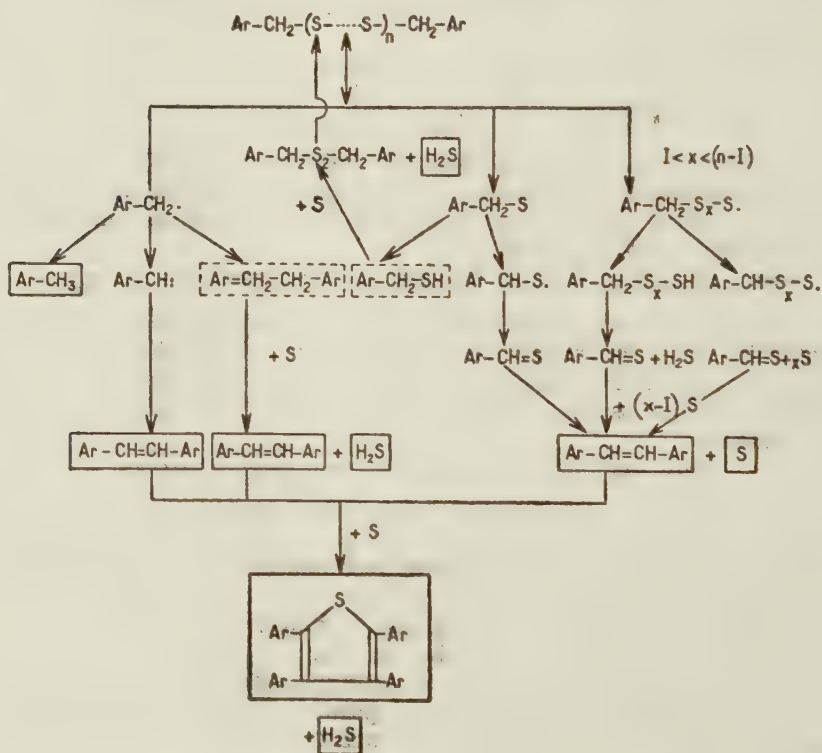


accompagnées de :



Cette hypothèse d'une dissociation radicalaire initiale des sulfures chauffés permet de justifier statistiquement un dernier fait d'expérience : plus le sulfure est riche en soufre, moins il se forme, proportionnellement, de toluène et plus il se forme de stilbène.

L'étude de divers sulfures de dibenzylé substitués a été moins fructueuse en raison de nombreuses réactions parasites, qui affectent les composés habituellement formés. Leur décomposition, au moins sur le plan qualitatif, paraît suivre le même processus, en conduisant à des composés analogues à ceux obtenus avec les sulfures non substitués.



Un tel mécanisme, généralisé à un sulfure quelconque de la série benzylique, se traduit par le schéma de la page 124.

(Les composés facilement isolables sont encadrés en traits pleins, ceux qui ne le sont qu'au prix de manipulations spéciales sont encadrés en tirets.)

Ce processus de décomposition explique correctement tous les faits expérimentaux qualitatifs. Il s'applique quantitativement aux mono- et disulfures de dibenzyle.

Nous pensons qu'il est susceptible d'être généralisé à tous les sulfures de la série benzylique.

Comme ultime conclusion, qu'il nous soit permis de dire notre conviction que l'étape initiale de la décomposition thermique des sulfures organiques est une dissociation en radicaux libres. Plus ou moins nettement exprimée par de nombreux auteurs, confusément admise par d'autres, nous pensons fermement qu'elle mérite d'être prise comme hypothèse de travail pour toute étude relative à la pyrolyse de sulfures organiques.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. BERMEJO, J. JIMENEZ HERRERA. — *Anales Soc. espan. fis. quin.* 1934, **32**, 682.
- (2) M. G. RUDENKO, V. N. GROMOVA. — *C. A.*, 1952, 7515 d.
- (3) A. SCHONBERG, A. MUSTAFA, W. ASKAT. — *Science*, 1949, **109**, 522.
- (4) A. SCHONBERG, A. MUSTAFA. — *J. chem. Soc.*, 1949, 889-892.
- (5) G. LEANDRI et A. TUNDO. — *Boll. sci. Fac. chim. ind. Bologna*, 1952, **10**, 161-162.
- (6) G. LEANDRI et A. TUNDO. — *Ricerca sci.*, 1953, **23**, 1646-1648.
- (7) E. BAUMANN et E. FROMM. — *Ber.*, 1895, **28**, 909.
- (8) E. BERGMANN et S. I. FUJISE. — *Ann. chem.*, 1930, **483**, 65-80.
- (9) R. C. MOREAU. — *Bull. Soc. chim.*, 1955, 969-973.
- (10) A. SCHONBERG et coll. — *Ber.*, 1929, **62**, 2250.
- (11) H. WUYTS. — *Ber.*, 1903, **36**, 863.
- (12) J. HOUBEN et H. DOSCHER. — *Ber.*, 1906, **39**, 3503.
- (13) E. RIMINI. — *Gazz. chim. ital.*, 1909, **39** II, 203.
- (14) W. MANCHOT et C. ZAHN. — *Ann. Chem.*, 1906, **345**, 315-334.
- (15) P. P. PATEL, I. SENGUPTA et G. C. CHAKRAVARTI. — *J. indian Inst. Sci.*, 1930, **13** A, 73-84.
- (16) SMYTHE et FORSTER. — *J. chem. Soc.*, 1910, **97**, 1198.
- (17) G. C. CHAKRAVARTI. — *J. chem. Soc.*, 1923, **123**, 964-968.
- (18) J. S. THOMAS et R. W. RIDING. — *J. chem. Soc.*, 1924, **125**, 2214-2219.
- (19) A. BEHAL et A. VALEUR. — *Traité de Chimie organique*, **2**, p. 55. Doin et Fils édit., Paris, 1909.
- (20) W. HORTON. — *J. org. chem.*, 1949, **14**, 761-770.
- (21) C. MARCKER. — *Ann. Chem.*, 1865, **136**, 91.
- (22) M. FLEISCHER. — *Ann. Chem.*, 1866, **140**, 234.
- (23) LAURENT. — *Gmelin's Handbuch*, VI, 132.
- (24) J. DORN. — *Ann. Chem.*, 1870, **153**, 349-358.
- (25) C. FORST. — *Ann. Chem.*, 1875, **178**, 370-382.
- (26) E. FROMM et C. ACHERT. — *Ber.*, 1903, **36**, 534-546.
- (27) E. BAUMANN et E. FROMM. — *Ber.*, 1891, **24**, 1431-1456.
- (28) C. HORREX et S. E. MILES. — *Disc. Farad. Soc.*, 1951, **10**, 187-197.
- (29) ARONSTEIN et VAN NIEROP. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1902, **21**, 451.
- (30) E. BAUMANN et E. FROMM. — *Ber.*, 1889, **22**, 2600.
- (31) E. WORNER. — *Ber.*, 1896, **29**, 139.
- (32) J. H. WOOD et R. W. BOST. — *J. Am. chem. Soc.*, 1937, **59**, 1011.
- (33) E. BAUMANN et KLETT. — *Ber.*, 1891, **24**, 3311.
- (34) LAURENT. — *Ann. Chem.*, 1841, **38**, 320.
- (35) K. KOPP. — *Ber.*, 1892, **25**, 600.
- (36) H. KLINGER. — *Ber.*, 1876, **9**, 1893.
- (37) H. KLINGER. — *Ber.*, 1877, **10**, 1877.

- (38) J. H. WOOD, J. A. BACON, A. W. MEIBOHN, W. H. THROCKMORTON et G. P. TURNER. — *J. Am. chem. Soc.*, 1941, **63**, 1334.
- (39) E. CAMPAIGNE et P. V. RUTAN. — *J. Am. chem. Soc.*, 1947, **69**, 1211.
- (40) I. N. TITO-SKVORTSOVA, A. I. LEONOVA et S. Ya. LEVINA. — *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, 1953, **88**, 1007-1010 ; *C.A.* 1954, 8752 c.
- (41) L. SZPERL et M. GRADZTAJN. — *Rockz. Chem.*, 1932, **12**, 478-481.
- (42) Br. RADZISZEWSKI. — *Ber.*, 1875, **8**, 758.
- (43) Carbide and Carbon Chem. Corp. — *C.A.* 1923, P. 3879⁷.
- (44) R. STOERMER et H. OELHERT. — *C.A.*, 1922, 3647⁸.
- (45) K. KOPP. — *Ann. Chem.*, 1893, **277**, 339.
- (46) J. TSURGI et T. NAKABAYASHI. — *J. org. Chem.*, 1959, **24** I, 807-810.
- (47) A. J. PARKER et N. KHARASCH. — *Chem. Rew.*, 1959, **59**, 583-628.
- (48) BAUMANN et FROMM. — *Ber.*, 1895, **28**, 890-895.
- (49) F. H. MACMILLAN et J. A. KING. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 4143-4150.
- (50) B. BLACK et R. E. LUTZ. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5990-5997.

Paris le 27 Mars 1961

Vu : Le Doyen, G. VALETTE

Vu
et permis d'imprimer
LE RECTEUR
DE L'ACADÉMIE DE PARIS
Le vice-président du Conseil
de l'Université de Paris
G. VALETTE

P L A N

Introduction	9
CHAPITRE PREMIER. — Matières premières	14
CHAPITRE II. — Etude qualitative de la décomposition du mono- sulfure de dibenzyle	27
CHAPITRE III. — Etude des produits de décomposition du mono- sulfure de dibenzyle	35
CHAPITRE IV. — Etude quantitative de la décomposition thermique du monosulfure de dibenzyle	49
CHAPITRE V. — Hypothèses de mécanisme réactionnel pour la dé- composition thermique du monosulfure de dibenzyle.....	63
CHAPITRE VI. — Mécanisme définitif proposé pour la décomposition thermique du monosulfure de dibenzyle	80
CHAPITRE VII. — Décomposition thermique des polysulfures de dibenzyle	96
CHAPITRE VIII. — Décomposition thermique de quelques sulfures de benzyle substitués	112
Conclusions générales	121

N° d'Editeur 255

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon - n° 2216.
Dépôt légal 2° trimestre 1963 : n° 6913.

